

**285. Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Silberstein:  
Ester-Kondensationen: Oxalester und Propionitril.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Juni 1910.)

Die Kondensation eines Säureesters mit einer eine reaktionsfähige Methengruppe enthaltenden Verbindung durch Natrium bzw. Kalium, Natrium- bzw. Kaliumäthylat oder Natriumamid ist zu einer synthetisch viel benutzten Methode geworden, die man kurz als die Methode der »Ester-Kondensation« bezeichnen kann. Sie hat ihren Ausgangspunkt in der Synthese des Succinylbernsteinsäureesters von Fehling<sup>1)</sup> und des Acetessigesters von Geuther<sup>2)</sup>. Das Charakteristische dieser Synthesen ist die Kondensation zweier Moleküle eines Esters, z. B. des Essigesters zum Acetessigester. Die Bedeutung eines allgemeinen synthetischen Verfahrens bekam die Methode aber erst, als durch die Synthese des Oxal-essigesters<sup>3)</sup> und kurz darauf des Benzoyl-essigesters<sup>4)</sup>, des Benzoyl-acetons<sup>5)</sup> usw. gezeigt worden war, daß sich auch je zwei verschiedene Komponenten auf diesem Wege verknüpfen lassen, z. B. Oxalester mit Essigester, Benzoesäureester mit Aceton usw. Allerdings hat sich bald herausgestellt, daß nicht alle Ester gleich leicht reagieren; der Kohlensäureester z. B. konnte bisher noch nicht zur Reaktion gebracht werden. Auch unter den Verbindungen mit reaktionsfähigen Methengruppen bestehen große Unterschiede bezüglich der Bereitwilligkeit, die Säurereste der Ester aufzunehmen. Endlich sind auch noch die Wahl des Kondensations- und des Lösungsmittels und die äußeren Bedingungen, wie Verdünnung und Temperatur von entscheidendem Einfluß auf den günstigen Verlauf der Synthese. Bei der weiteren Durchforschung dieses Gebietes hat sich das Bedürfnis geltend gemacht, die verschieden funktionierenden Reaktionskomponenten durch eine allgemeine Bezeichnungsweise von einander zu unterscheiden<sup>6)</sup>. Da die eine immer ein Säureester ist, so nennen wir sie die Ester-Komponente. Sie ist es, die sich mit den Alkylaten der Alkalimetalle additiv vereinigt<sup>6)</sup>. Das Gelingen der Synthese hängt offenbar davon ab, ob der betreffende Ester fähig ist, ohne allzu rasche

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **49**, 192 [1844].

<sup>2)</sup> Jenaische Ztschr. f. Medizin und Naturwissenschaften **2**, 87.

<sup>3)</sup> Wilhelm Wislicenus, diese Berichte **19**, 3225 [1886].

<sup>4)</sup> L. Claisen, diese Berichte **20**, 651, 655 [1887].

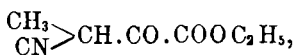
<sup>5)</sup> Vergl. die Dissertation von Kostenbader, Tübingen 1909.

<sup>6)</sup> L. Claisen, l. c.; diese Berichte **38**, 709 [1905].

Zersetzung eine Verbindung mit dem Alkylat zu bilden. Die geeignetste Esterkomponente ist der von dem einen von uns zuerst angewendete Oxalester; es folgen der Ameisensäureester, dann etwa die Ester der salpetrigen Säure und mit immer geringerer Reaktionsfähigkeit Essigester, Benzoesäureester, Salpetersäureester usw.

Die andere Reaktionskomponente nennen wir die Methen-Komponente, da die Reaktionsmöglichkeit auf der Anwesenheit einer durch benachbarte Doppelbindungen reaktionsfähig gewordenen Methengruppe beruht. Methenkomponenten sind in viel größerer Zahl bekannt als geeignete Esterkomponenten. Zu den am leichtesten reagierenden gehören Benzylcyanid, die Ketone, Essigester, Fluoren u. a. m.

Als Kondensationsmittel hat man bis vor einigen Jahren Natrium oder Natriumäthylat fast ausschließlich verwendet. Freund und Speier<sup>1)</sup> benutzten statt dessen zur Darstellung des Acetessigesters das Natriumamid; Claisen<sup>2)</sup> (und Feyerabend) haben dann die Vorzüge desselben für die Kondensation von Ketonen mit Säureestern eingehend untersucht. In neuester Zeit hat sich im Tübinger Laboratorium das Kaliumäthylat als das von allen wohl am besten wirkende Kondensationsmittel erwiesen. Man wird es wegen seines etwas höheren Preises in jenen Fällen nicht anwenden, die schon mit Natrium oder Natriumäthylat oder Natriumamid sehr gute Ausbeuten liefern. Es sind aber bereits eine Reihe von Arbeiten publiziert worden, aus denen hervorgeht, daß nicht nur bisher schlechte Ausbeuten durch Kaliumäthylat verbessert werden können, sondern daß es Synthesen mit trefflicher Ausbeute auszuführen gestattet, bei denen Natriumäthylat völlig versagt<sup>3)</sup>. Ein solches Beispiel ist auch die Kondensation von Oxalester mit Propionitril. Fleischhauer<sup>4)</sup> hat diesen Versuch im Laboratorium von E. v. Meyer bereits angestellt, aber ohne Erfolg. Auch wir konnten uns von der Unwirksamkeit des Natriumäthylats in diesem Fall überzeugen. Mit alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung kann man dagegen ohne Schwierigkeit eine Ausbeute von über 80% der theoretisch möglichen Menge des Kondensationsproduktes, der Kaliumverbindung des Propionitril-oxalesters,



erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2321 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 693, 719 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3334, 3761, 4123 [1908]; **42**, 785, 1140, 1930 [1909]; **43**, 229 [1910].

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 387 [1893].

Zur Darstellung derselben wird metallisches, von der Kruste befreites Kalium in der 10—15-fachen Menge wasserfreien Äthers mit etwa der 3-fachen Menge absoluten Alkohols unter Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Danach wird unter guter Kühlung die Mischung gleichmolekularer Mengen von säurefreiem Oxalester und Propionitril hinzugegeben. Nach einigen Stunden beginnt eine gallertige Ausscheidung sich abzusetzen, die sich allmählich vermehrt und krystallinisch wird. Nach etwa 3 Tagen ist der Gefäßinhalt zu einem Brei rötlich gefärbter Kryställchen erstarrt. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. (Die ätherische Mutterlauge enthält noch ca. 10% des angewandten Propionitrils neben gelöster Kaliumverbindung. Man arbeitet sie am besten so auf, daß man sie mit Wasser schüttelt. Im Äther findet sich etwas Propionitril, aus der wäßrigen Schicht kann man durch Ansäuern und Ausäthern noch etwas freien Propionitril-oxalester gewinnen.)

Die Kaliumverbindung selbst wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von ein wenig Tierkohle in Form farbloser, mikroskopisch kleiner Prismen erhalten, die, frisch bereitet, bei etwa 162—163° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist übrigens unscharf und hängt sehr von der Art des Erhitzens ab. Ein älteres Präparat schmolz bei raschem Erhitzen unter Zersetzung, Braunfärbung und Gasentwicklung bei ca. 180°.

0.2350 g Sbst.: 0.1050 g  $K_2SO_4$ .

$C_7H_8O_3NK$ . Ber. K 20.2. Gef. 20.1.

Die Ausbeute war bei einem Versuch 83% der theoretisch möglichen Menge. Das Kaliumsalz ist recht beständig, nicht hygroskopisch, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Kohlensäure, anscheinend auch durch Essigsäure, nichts gefällt. Durch konzentrierte Chlornatriumlösung wird das schwerer lösliche Natriumsalz abgeschieden, Silbernitrat gibt einen farblosen, Kupferniträt einen braunen Niederschlag. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, in konzentrierter Lösung eine rote Fällung.

Der freie Propionitril-oxalester [Äthylester der Cyan-(3)-butanon-(2)-säure-(1)] wurde aus der eiskalten, konzentrierten, wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung mit eiskalter Schwefelsäure in Form gelblichweißer Nadelchen erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, ist der Niederschlag ölig. Da der Ester in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so fällt nur ein kleiner Teil aus, und es muß wiederholt ausgeäthert werden. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bald erstarrt. Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in großen, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 66—67°. Bei 17 mm

und 123° destilliert sie als farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt.

0.1825 g Sbst.: 0.3618 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O. — 0.1538 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 740 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 54.2, H 5.8, N 9.0.

Gef. » 54.1, » 6.0, » 8.9.

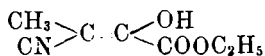
Der Ester ist in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Man kann ihn mit Wasser einige Zeit kochen, ohne daß er sich zersetzt. Die Eisenchlorid-Reaktion ist intensiv dunkelrot.

Daß der Ester aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung durch plötzliches Übersäuern wenigstens teilweise in einer desmotropen Ketoform ohne Eisen-Reaktion bzw. als Gemenge mit der eisenrötenden Enolform ausgefällt wird, zeigt folgender Versuch:

Eine kleine Probe des ausgefallenen Esters wurde ausgeäthert, die rasch filtrierte ätherische Lösung von einigen Kubikzentimetern nach dem Augenmaß in zwei gleiche Teile geteilt und die eine Hälfte im Wasserbad bis zum Verdampfen des Äthers (ca. 2 Minuten) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die verdampfte Menge Äther wieder hinzugefügt, so daß nun die erhitzte Probe wieder die gleiche Konzentration wie die nicht erhitzte hat. Gibt man hierauf zu beiden Proben die gleiche Menge Alkohol und je einen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung, so ist die Färbung in der erhitzt gewesenen Probe sehr viel intensiver als in der anderen. Es hat mithin durch das Erhitzen eine Umlagerung von nicht eisenrötender (Keto-)Form in die gewöhnliche Enolform stattgefunden. Läßt man die beiden Proben mit dem zugesetzten Eisenchlorid eine halbe Stunde stehen, so sind die Färbungen gleich geworden — ein Beweis, daß nunmehr in beiden derselbe Gleichgewichtszustand und dieselbe Konzentration an Enolform herrscht.

Es sei noch bemerkt, daß der destillierte und krystallisierte Ester, in gleicher Weise untersucht, keinen Farbunterschied zwischen den beiden Proben und sofort die intensive Farbe der erhitzten Probe des ersten Versuchs zeigt. Es ist hierdurch mit Sicherheit erwiesen, daß ein Überschuß von Schwefelsäure zuerst eine desmotrope Form fällt. Man kann diese in wenigen Minuten und mit kleinen Mengen ausführbare »Desmotropie-Reaktion« auch in vielen anderen Fällen zum Nachweis der vorübergehenden Existenz labiler Formen benutzen, auch wenn sie nicht isolierbar sind. So verhalten sich auch Formylphenylessigester, Formylbernsteinsäureester, Formylpropionester usw.

Es kann aus dem geschilderten Verhalten auch der Schluß gezogen werden, daß die Konstitution des freien krystallisierten Propionitril-oxalesters die eines Enols



ist.

## Ammoniumsalz des Propionitril-oxalesters.

Wenn man in eine ätherische Lösung des Propionitril-oxalesters trocknes Ammoniak einleitet, so fallen sofort fast farblose Krystalle der Ammoniumverbindung aus. Die Fällung ist quantitativ. Die Verbindung ist in Äther, Benzol, Ligroin unlöslich, in Alkohol und namentlich in Wasser sehr leicht löslich. Durch Lösen in wenig ganz absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther kann sie gereinigt werden; indessen fällt sie schon bei der Darstellung fast analysenrein aus.

0.0650 g Sbst.: 0.1156 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1020 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 733 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 48.8, H 7.0, N 16.3.

Gef. » 48.5, » 6.7, » 16.1.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung bei ungefähr 113—114°, bei höherer Temperatur zerfällt sie unter Ammoniak-Abspaltung und Dunkelfärbung.

Die Kupferverbindung des Propionitril-oxalesters ist ein brauner, sehr veränderlicher Niederschlag, den man am besten erhält, wenn man die Kaliumverbindung in der fünf- bis sechsfachen Menge Wassers löst und die zehnfache Menge einer 10-prozentigen Lösung von Kupfersulfat hinzufügt.

Der im Exsiccator vorsichtig getrocknete Körper ist das normale Kupfersalz.

0.2320 g Sbst.: 0.3790 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.5280 g Sbst.: 0.1165 g CuO.

(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cu. Ber. C 45.2, H 4.3, Cu 17.2.

Gef. » 45.6, » 4.1, » 17.6.

Die Verbindung läßt sich nicht lange aufbewahren; sie wird nach einiger Zeit grün, und ein stechender Geruch, anscheinend nach Essigsäure und gleichzeitig Blausäure, tritt auf. Eine Spur von Säuredämpfen beschleunigt die Zersetzung, die deshalb auch rasch weiterschreitet, wenn sie einmal begonnen hat. Unter den Zersetzungsprodukten werden Oxalsäuremonoäthylester und oxalsaures Kupfer gefunden.

Propionitril-oxalsäure. Um auf dem Wege über den Imidoester eine Verseifung der Cyangruppe herbeizuführen, wurde der Propionitril-oxalester in absolutem Äther gelöst, etwas mehr als die molekulare Menge Alkohol zugegeben und ein kleiner Überschuß von Salzsäuregas eingeleitet. Nach einigem Stehen hatte sich nichts abgeschieden; es wurde nun kurz erwärmt und dann mit wenig Wasser geschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ beim Eindunsten eine gelbe Krystallmasse. Aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert, bildet die Substanz gelbe, rosettenförmig gruppierte, mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 207—208°.

0.1273 g Sbst.: 0.2215 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.1215 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1060 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 732 mm). — 0.1540 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 726 mm).

$C_5H_5O_3N$ . Ber. C 47.2, H 3.9, N 11.0,  
Gef. » 47.5, 47.3, » 4.3, 4.1, » 11.3, 11.4.

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung der freien Propionitril-oxalsäure<sup>1)</sup>. In Wasser ist sie mit saurer Reaktion löslich. In Alkohol zeigt sie die rote Eisen-Reaktion wie der Ester, in Benzol ist sie fast unlöslich. Die Ausbeute nach diesem Verfahren betrug nur 20 % der Theorie.

### Spaltungen des Propionitril-oxalesters.

1. Durch Kalilauge. Beim Kochen mit 20-prozentiger Kalilauge wird der Ester unter Ammoniak-Entwicklung in Oxalsäure, die beim Eindampfen als Kaliumsalz gewonnen wurde, und in Propionsäure gespalten, welche letztere sich durch ihr Silbersalz leicht identifizieren ließ. Diese Reaktion entspricht der »Säurespaltung« des Acetessigesters und des Oxalessigesters.

Wenn man die oben beschriebene Kaliumverbindung mit Wasser eindampft, erhält man an Stelle der Oxalsäure das äthyloxalsaure Kalium,  $C_2H_5.O.CO.COOK$ .

2. Durch verdünnte Säure. Beim Kochen des Esters mit etwa 25-prozentiger Schwefelsäure tritt vollständige Lösung ein. Nach dem Zusatz von Natriumacetat wurde essigsäures Phenylhydrazin hinzugefügt und so der charakteristische Niederschlag des Phenylhydrazons der Propionyl-ameisensäure<sup>2)</sup> in einer Ausbeute von 59 % der Theorie gefällt. Gelbliche Krystalle aus Benzol, Schmp. 151—152°.

0.1770 g Sbst.: 23.2 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 14.6. Gef. N 14.5.

Diese Reaktion entspricht der »Ketonspaltung« des Acet- und Oxal-Essigesters.

3. Durch Erhitzen. Beim Erhitzen des freien Esters unter gewöhnlichem Luftdruck beginnt er sich während des Siedens zu zersetzen. Dabei wird Kohlenoxyd abgespalten, aber nie auch nur die Hälfte der berechneten Menge, ein großer Teil verkohlt. Die »Kohlen-

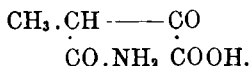
<sup>1)</sup> Die gelbe Farbe deutet möglicherweise eine andere Konstitution an. Es könnte ein Ringschluß eingetreten sein. Die Frage bedarf noch der Prüfung.

<sup>2)</sup> Früher wurden aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen mit dem Schmp. 144—145° erhalten (W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. **246**, 333 [1888]). Der obige Schmelzpunkt ist auch von Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 216 [1888], gefunden worden. Es liegt vielleicht ein Desmotropie-Fall vor, den wir zu untersuchen beabsichtigen.

oxydspaltung<sup>1)</sup> des Oxalessigesters ist also beim Propionitril-oxalester nur in sehr unvollkommener Weise durchführbar.

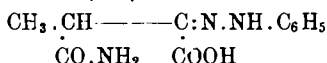
Oxalpropionsäure-monoamid.

Propionitril-oxalester geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf 40° in Oxalpropionsäure-monoamid über:



Besser gelingt diese Verseifung nach dem Verfahren von Radziewski<sup>2)</sup>.

10 g Kaliumverbindung des Esters wurden mit 200 g 3-prozentigen Wasserstoffsperoxyds und etwas Kalilauge bei 40° einige Zeit geschüttelt. Die Mischung wurde immer schwach alkalisch gehalten. Unter lebhafter Sauerstoff-Entwicklung entstand eine gelbe Lösung. Da sich durch Ansäuern und Ausäthern nichts daraus isolieren ließ, wurde die Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin versetzt. In sehr guter Ausbeute fiel das Phenylhydrazon des Oxalpropionsäure-monoamids aus:



Es ist in Äther, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen sehr schwer, in Alkohol und Wasser, namentlich beim Erhitzen, ziemlich leicht, in Eisessig und Aceton besonders leicht löslich. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisieren sehr charakteristische, stark glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 171—172° aus.

0.1240 g Sbst.: 0.2530 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.1571 g Sbst.: 0.3215 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1665 g Sbst.: 27 ccm N (24°, 735 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.2, H 5.5, N 17.9.

Gef. » 55.7, 55.8, » 5.9, 5.6, » 18.3, 18.0.

Weder in Alkohol, noch in konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Substanz eine Färbung mit Eisenchlorid; die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen gelben, mit Silbernitrat einen farblosen Niederschlag. Der letztere färbt sich aber bald dunkel, und es kann gelegentlich bis zur Bildung eines Silberspiegels kommen.

Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Phenylhydrazin abgespalten; sonst aber ist die Verbindung ziemlich beständig, und man kann mit Phenylhydrazin und Essigsäure das Phenylhydrazon wieder erhalten, wenn man nicht zu lange mit Natronlauge kocht. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt eine Zersetzung ein, die sehr kompliziert verläuft. Unter den Zersetzungsprodukten fand sich z. B. Oxanilid.

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte **27**, 792, 1091 [1894]; **28**, 811 [1895]; **31**, 109 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 355 [1885].

Anil-propionitril-oxalester (Cyan-(3)-anil-(2)-buttersäureester),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Diese Substanz entsteht fast glatt (87 % der Theorie), wenn man Propionitril-oxalester und Anilin in gleichmolekularen Mengen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das halb feste, gelbliche Reaktionsprodukt löst sich bis auf eine kleine Menge oxalsauren Anilins in Äther auf. Beim Abdunsten des Äthers krystallisieren gelblichweiße, flache, rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 115—116° aus.

0.1981 g Sbst.: 0.4934 g  $\text{CO}_2$ , 0.1085 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1741 g Sbst.: 18.7 ccm N (21.5°, 738 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 67.8, H 6.1, N 12.2.

Gef. » 67.9, » 6.1, » 12.1.

Erhitzt man den Propionitril-oxalester mit einem Überschuß von Anilin stundenlang auf dem Wasserbade, so vermehrt sich unter den Reaktionsprodukten der ätherunlösliche Teil. Dieser besteht aus oxalsaurem Anilin, von dem z. B. nach fünfständigem Erhitzen durch Aufspaltung des Esters 45 % der theoretisch möglichen Menge entstanden waren. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Aggregaten farbloser, spießiger Krystalle, die bei 161—162° unter Wasser-Austritt schmelzen.

0.1043 g Sbst.: 0.2333 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1020 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 741 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 60.9, H 5.8, N 10.1.

Gef. » 61.0, » 5.9, » 10.4.

Oxim des Propionitril-oxalesters (Cyan-(3)-oximido(2)-buttersäureester),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Aus der Kaliumverbindung des Esters und salzsaurem Hydroxylamin wird diese Verbindung beim Einengen der wäßrigen Lösung in guter Ausbeute (ca. 60 %) in Form gelblicher Nadeln erhalten, die, aus Benzol umkrystallisiert, farblose Prismen bilden und bei 104—105° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Wasser, Äther und Eisessig leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

0.1857 g Sbst.: 0.3351 g  $\text{CO}_2$ , 0.1020 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1155 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 736 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 49.4, H 5.9, N 16.5

Gef. » 49.2, » 6.1, » 16.7.

Phenylhydrazon des Propionitril-oxalesters,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{:N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Wenn man ein Gemisch molekularer Mengen von Propionitril-oxalester und Phenylhydrazin gelinde erwärmt, so entsteht unter Wasser-Austritt eine dickkölige Masse, die sich beim Digerieren mit



etwas Äther in eine gelblichweiße Krystallmasse verwandelt. Dieses Phenylhydrazon wird aus verdünntem Alkohol in Form etwas gelblicher Krystalltäfelchen von rhombenförmigem Umriß erhalten. Schmp. 124—126°.

0.1206 g Sbst.: 0.2810 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1471 g Sbst.: 22.6 ccm N (20°, 734 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.7, H 6.1, N 17.1.  
Gef. » 63.6, » 6.3, » 17.3.

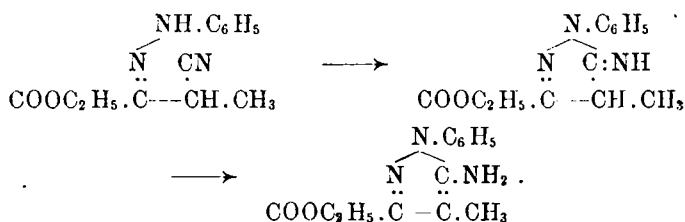
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber, bald lebhaft rot werdender Farbe; durch einen Tropfen Eisenchloridlösung oder durch ein Körnchen Kaliumbichromat schlägt die Färbung in ein tiefes Rotviolett um.

Das Phenylhydrazon wird durch kochenden Eisessig nicht verändert, es erleidet aber beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine intramolekulare Umlagerung. Wenn man die Temperatur langsam bis auf etwa 200° steigen läßt, bemerkt man eine geringe, offenbar nebensächliche Ammoniak-Entwicklung. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer glasigen Masse, die sich in siedendem Äther lösen läßt. Beim Abkühlen und Eindunsten erhält man fast farblose Krystallblättchen, die nun den Schmp. 109—111° zeigen und sich in konzentrierter Schwefelsäure, auch bei Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat ohne jede Färbung auflösen.

0.1900 g Sbst.: 0.4430 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.1241 g Sbst.: 0.2879 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O. — 0.1655 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 735 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.7, H 6.1, N 17.1.  
Gef. » 63.6, 63.3. » 6.1, 6.7, » 16.8.

Eine solche Umlagerung in eine isomere Substanz könnte sich in nachstehender Weise vollziehen:



Ob die Substanz indessen ein Pyrazolderivat ist, soll erst durch weitere Untersuchungen erwiesen werden. Durch Natronlauge läßt sich die Verbindung zu einer bei 166—167° schmelzenden Säure verseifen.

#### Einwirkung von Hydrazinhydrat.

Wenn man Propionitril-oxalester in Alkohol mit Hydrazinhydrat zusammengibt, so wirken 2 Moleküle des letzteren ein. Unter anfänglicher Selbsterwärmung bildet sich ein krystallinisches Produkt, dessen

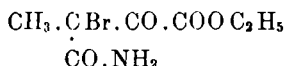
Menge man durch weiteres Erhitzen auf 60—70% der Theorie steigern kann. Es ist nach seiner Zusammensetzung als das Hydrazon-Hydrazid des Propionitril-oxalesters,  $\text{CH}_3\text{.CH(CN).C(:N}_2\text{H}_2\text{).CO.NH.NH}_2$ , aufzufassen. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Chloroform sehr schwer, in Alkohol, Eisessig und Wasser ziemlich leicht löslich. Aus absolutem Alkohol krystallisieren farblose, prismatische Kryställchen, die bei 190—192° zu einer schaumigen Masse zusammensintern und bei etwas höherer Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

0.1570 g Sbst.: 0.2240 g  $\text{CO}_2$ , 0.0850 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1770 g Sbst.: 0.2540 g  $\text{CO}_2$ , 0.0960 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1390 g Sbst.: 53.7 ccm N (14°, 738 mm). — 0.1458 g Sbst.: 57.4 ccm N (18°, 733 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_5$ . Ber. C 38.7, H 5.8, N 45.2.  
Gef. » 38.9, 39.1, » 6.1, 6.1, » 44.6, 44.6.

#### Einwirkung von Brom.

Brom substituiert leicht ein Wasserstoffatom des Propionitril-oxalesters. Durch die freiwerdende Bromwasserstoffsäure veranlaßt, wird aber gleichzeitig Wasser so leicht aufgenommen, daß man in der Regel, wenn nicht der Zutritt von Feuchtigkeit absolut vermieden wird, eine Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$  erhält. Da sich die Cyangruppe als leicht verseifbar erwiesen hat, so ist es wahrscheinlich, daß der Verbindung die Formel eines Brom-propionamid-oxalesters zukommt.



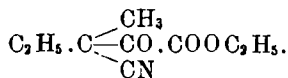
Die Bromierung des Propionitril-oxalesters ist in Chloroformlösung leicht ausführbar. Man erhält ein teilweise krystallisiertes Produkt, das an kochendes Benzol die aus Äther in langen, farblosen, dünnen Prismen vom Schmp. 134—135° krystallisierende Substanz abgibt.

0.1823 g Sbst.: 0.2245 g  $\text{CO}_2$ , 0.0687 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1512 g Sbst.: 0.1852 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1377 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 731 mm). — 0.1019 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 733 mm). — 0.2282 g Sbst.: 0.1727 g AgBr. — 0.2183 g Sbst.: 0.1620 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$ . Ber. C 33.3, H 4.0, N 5.6, Br 31.7.  
Gef. » 33.6, 33.4, » 4.2, 4.1, » 5.9, 5.7, » 32.2, 31.6.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein krystallisierendes Derivat. Dieses und ein bei der Darstellung in kleiner Menge erhaltenes Nebenprodukt vom Schmp. 199—200° wurden nicht näher untersucht.

$\beta, \beta$ -Cyan-methyl-äthyl-brenztraubensäureester. Äthyl-  
ester der Cyan-(3)-methyl-(3)-pentanon-(2)-säure-(1),



Die Kaliumverbindung des Propionitril-oxalesters setzt sich bei mehrtägigem Kochen der alkoholischen Lösung mit Jodäthyl um. Um das Stoßen der siedenden Flüssigkeit zu verringern, wurde von Zeit zu Zeit von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltriert. Nach dem Verdünnen des erkalteten Gemisches mit Wasser wurde der äthylierte Ester ausgeäthert. So konnte ein braunes Öl erhalten werden, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Es ist farblos und fast geruchlos und siedet unter 24 mm Druck bei 130°.

0.1990 g Sbst.: 0.4290 g CO<sub>2</sub>, 0.1246 g H<sub>2</sub>O. — 0.3035 g Sbst.: 0.6525 g CO<sub>2</sub>, 0.1890 g H<sub>2</sub>O. — 0.2515 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 735 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.0, H 7.1, N 7.6.  
Gef. » 58.8, 58.6, » 7.0, 7.0, » 8.0.

Der Ester reagiert mit Phenylhydrazin, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und Methyl-äthyl-essigsäure; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cyangruppe unter Verseifung zu Kohlensäure abgespalten, und es entsteht die Methyl-äthyl-brenztraubensäure, deren Phenylhydrazon bereits Mebus<sup>1)</sup> in Form gelber Nadelchen vom Schmp. 130° (nach 8 Minuten langem Erhitzen) erhalten hat. Wir krystallisierten das Phenylhydrazon aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther um und fanden den Schmelzpunkt der gelblichen Nadelchen zu 132—133°.

0.1302 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 732 mm).

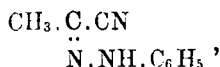
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 12.7. Gef. N 13.0.

Spaltung des Propionitril-oxalesters durch Diazobenzol.

Eine kalte Lösung von Diazoniumchlorid wurde in die Lösung der berechneten Menge von Kalium-Propionitril-oxalester, die mit Natriumacetat im Überschuß versetzt war, eingetragen. Es fiel ein eigelber Niederschlag aus, der sofort abfiltriert und rasch auf Ton und im Exsiccator getrocknet wurde. Aus Benzol krystallisieren schwach gelblich gefärbte, blättrige Kryställchen vom Schmp. 150—151°. Aus der Analyse ergibt sich, daß der Oxalsäurerest abgespalten und

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 26, 491 [1906].

das bereits von Favrel<sup>1)</sup> aus Methylocyanessigester und Diazobenzol dargestellte Phenylhydrazon des Acetylcyanids,



entstanden war.

0.1010 g Sbst.: 0.2500 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — 0.1621 g Sbst.: 0.4029 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 23.9 ccm N (16°, 735 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 67.9, H 5.7, N 26.4.  
Gef. » 67.5, 67.8, » 5.7, 5.6, » 26.5.

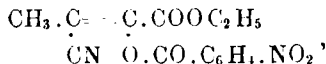
#### Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid.

In guter Ausbeute kann ein *p*-Nitrobenzoylderivat des Propionitril-oxalesters gewonnen werden, wenn man die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung mit einer ätherischen Lösung von *p*-Nitrobenzoylchlorid schüttelt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert das aus der Ätherschicht zurückbleibende Produkt in farblosen Blättchen, Schmp. 83—84°. Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, leicht löslich.

0.1287 g Sbst.: 0.2615 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1334 g Sbst.: 0.2691 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1370 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 728 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 55.3, H 3.9, N 9.2.  
Gef. » 55.4, 55.0, » 4.0, 3.9, » 8.7, 9.1.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Körper in *p*-Nitrobenzoesäure und Propionyl-ameisensäure gespalten. Beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak scheidet sich *p*-Nitrobenzamid aus. Diese leichte Abspaltbarkeit des Nitrobenzoyl-Restes beweist, daß ein *O*-Acylderivat,



vorliegt.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] **27**, 194 [1902].