

Hieraus folgt im Zusammenhange mit der theoretischen Ableitung, daß die Verbindung die Zusammensetzung  $C_6H_5.NH_2$ ,  $C_6H_5.NO_2$  bzw.  $(C_6H_5.NO_2, C_6H_5.NH_2)_n$  besitzt, d. h. Nitrobenzol und Anilin vereinigen sich mit einander in molekularen Verhältnisse 1 : 1.

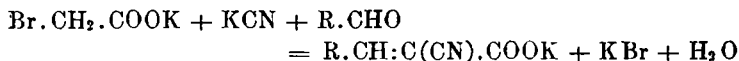
Die Untersuchung wird nach allen Richtungen fortgesetzt<sup>1)</sup>.  
Moskau, 1910.

### 35. C. H. Clarke und Francis Francis: Über eine neue Methode zur Darstellung von Derivaten der $\alpha$ -Cyan-acrylsäure.

(Eingegangen am 20. Januar 1911.)

Die Entstehung von Derivaten der  $\alpha$ -Cyan-acrylsäure beim Kondensieren der Cyan-essigsäure oder ihrer Ester mit Aldehyden ist allgemein bekannt, und es ist auch bereits eine große Zahl von Derivaten der Säure auf diesem Wege dargestellt worden. Bei der Herstellung einiger dieser Verbindungen für die Zwecke einer anderen Untersuchung machten wir jedoch die Erfahrung, daß die gleichen Körper noch einfacher synthetisiert werden können, wenn man das Kaliumsalz der Brom-essigsäure in einer wäßrigen Lösung von Cyankalium mit aromatischen Aldehyden zur Reaktion bringt. Das Verfahren gibt ausgezeichnete Ausbeuten, ist leicht ausführbar und scheint allgemeinerer Anwendung fähig zu sein.

Die sich vollziehende Umsetzung läßt sich durch die Gleichung:



wiedergeben. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die erste Phase der Reaktion in der Bildung des Kaliumsalzes der Cyan-essigsäure besteht, welches sich dann seinerseits bei Anwesenheit von überschüssigem Cyankalium mit dem Aldehyd kondensiert. Tatsächlich haben wir auch feststellen können, daß letztere Umsetzung für sich unter dem Einfluß des Blausäure-Salzes ebenfalls vor sich geht, und zwar mit beträchtlicher Geschwindigkeit.

<sup>1)</sup> Vor allem soll die empfohlene Methode durch die Analyse der verschiedenen Verbindungen, deren Zusammensetzung schon bekannt ist, geprüft werden. Hier sei noch erwähnt, daß die Komponenten der zu analysierenden Verbindung nicht unbedingt farblos zu sein brauchen; es genügt vollständig, wenn die Verbindung nur eine einzige Lichtwelle absorbiert, die aber von ihren gefärbten oder farblosen Komponenten nicht absorbiert wird.

Fehlt jedoch das Cyankalium in dem Gemisch von Aldehyd und cyanessigsäurem Salz, so tritt die Einwirkung nur langsam und erst bei hoher Temperatur ein.

Carrick<sup>1)</sup> hat gefunden, daß eine Spur Natriumäthylat in ähnlicher Weise die Reaktion zwischen Cyan-essigester und Aldehyden beschleunigt, und daß man schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden auf diesem Wege den entsprechenden substituierten Cyan-essigester mit quantitativer Ausbeute gewinnen kann.

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  $C_6H_5.CH:C(CN).COOH$ .

Eine wäßrige Lösung von Brom-essigsäure wird mit Pottasche neutralisiert, dann etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumcyanid hinzugegeben und die Lösung mit der theoretisch erforderlichen Quantität Benzaldehyd geschüttelt. Ein Ansteigen der Temperatur muß hierbei durch entsprechendes Kühlen verhindert werden. Nach kurzer Zeit ist dann der Gefäßinhalt zu einer krystallinischen, aus dem Kaliumsalz bestehenden Masse erstarrt. Beim Zerlegen des letzteren mit Salzsäure gewinnt man die in der Überschrift genannte, bei 179° schmelzende Säure, und zwar mit quantitativer Ausbeute.

Eine Gesamtanalyse des Produktes gab die nachstehenden Zahlen:

$C_{10}H_7O_2N$ . Ber. C 69.4, H 4.0, N 8.1.

Gef. » 69.0, » 4.1, » 8.3.

Die bereits von Bechert<sup>2)</sup> beschriebene  $\beta$ -[Methoxy-4-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure wird mit ebenfalls quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man das sich bei der Reaktion zwischen Anisaldehyd und bromessigsäurem Kalium bei Gegenwart von Cyankalium bildende Alkalisalz mit Säuren zerlegt. Sie krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 226° schmelzen.

Die  $\beta$ -Cinnameryl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN).COOH$ , die schon von Bechert<sup>2)</sup> und Fiquet<sup>4)</sup> dargestellt worden ist und bei 212° flüssig wird, ließ sich in ähnlicher Weise mit Hilfe von Zimtaldehyd bereiten.

Die  $\beta$ -Piperonyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  $CH_2 < \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} C_6H_5.CH:C(CN).COOH$  — ebenfalls bereits von Bechert<sup>2)</sup> beschrieben —, wurde aus Piperonal in Nadeln vom Schmp. 230° gewonnen. Die Ausbeute war wiederum quantitativ. Durch Behandeln mit Alkohol, der zuvor mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, konnte die Säure leicht

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 45, 501 [1892].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 50, 18 [1894].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 50, 13.    <sup>4)</sup> A. ch. [6] 29, 492.    <sup>5)</sup> J. pr. [2] 50, 13.

in ihren Äthylester übergeführt werden, der aus Alkohol in farblosen Platten mit dem Schmp.  $104^{\circ}$  krystallisierte.

$C_{13}H_{11}O_4N$ . Ber. C 63.67, H 4.5, N 5.7.  
Gef. » 63.41, » 4.8, » 6.0.

Auch das entsprechende Vanillin-Derivat, die  $\beta$ -[Oxy-4-methoxy-3-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  $(CH_3O)(HO)C_6H_3.CH:C(CN).COOH$ , ist auf dem neuen Wege in theoretischer Menge erhältlich. Es scheidet sich aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln ab und schmilzt bei  $215^{\circ}$ .

$C_{11}H_9O_4N$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.6.

Mit Hilfe von chlorwasserstoff-gesättigtem Alkohol ließ sich auch diese Säure in ihren Äthylester überführen. Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp.  $111^{\circ}$ .

$C_{13}H_{13}O_4N$ . Ber. N 5.7. Gef. 6.0.

$\beta$ -[Oxy-2-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  
 $HO.C_6H_4.CH:C(CN).COOH$ .

Läßt man den Salicylaldehyd auf das Kaliumsalz der Bromessigsäure bei Gegenwart von Kaliumcyanid einwirken, so vollzieht sich die Umsetzung nur langsam. Als dann nach 12-stündigem Stehen des Gemisches unter Vermeidung einer Temperatursteigerung in der Lösung vorsichtig mit Salzsäure übersättigt wurde, fiel eine hellgelbe Masse aus. Es erwies sich als unmöglich, diese umzukrystallisieren, ohne daß Zersetzung eintrat; aber die Analyse des gleich zu beschreibenden Benzoylderivates zeigte mit voller Deutlichkeit, daß in der erhaltenen Substanz das erwartete Salicylidenderivat der Cyan-essigsäure vorlag.

Die Benzoylverbindung,  $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:C(CN).COOH$ , gewinnt man bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Suspension der Säure in Sodalösung. Sie krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei  $210^{\circ}$  schmelzen.

$C_{17}H_{11}O_4N$ . Ber. C 69.6, H 3.7, N 4.8.  
Gef. » 69.5, » 3.8, » 5.1.

Charakteristisch für die Säure ist die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher die in ihr vorhandene Nitrilgruppe unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien verseift wird, wobei sich Cumarinsäure (Schmp.  $187^{\circ}$  unter Zersetzung) bildet.

Die bereits von Heuck<sup>1)</sup> beschriebene  $\beta$ -Furyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure,  $C_1H_3O.CH:C(CN).COOH$ , wird aus Furfurol ohne Schwierig-

<sup>1)</sup> B. 27, 2626 [1894].

rigkeit gewonnen. Sie krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei  $218^{\circ}$  unter Zersetzung. Will man jedoch eine quantitative Ausbeute an dieser Säure erzielen, so muß man dafür Sorge tragen, daß während der Reaktion jede Steigerung der Temperatur vermieden bleibt.

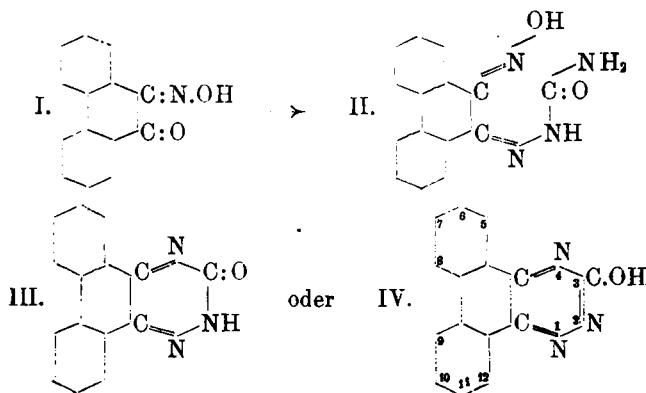
Bristol, Chemisches Institut der Universität.

**36. Julius Schmidt, Otto Schairer und Ernst Glatz:**  
**Über Phenantriazine. [Studien in der Phenanthren-Reihe.**  
**XXIX. Mitteilung <sup>1)</sup>].**

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

Der erste Phenantriazin-Abkömmling ist von Thiele und Bihan durch Einwirkung von Amidoguanidin auf Phenanthrenchinon dargestellt und als Amido-phenantriazin bezeichnet worden <sup>2)</sup>.

Wie wir gefunden haben, bilden sich Derivate des hypothetischen Phenantriazins bei Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf Phenanthrenchinon-monoxim (I) und seine Kernsubstitutionsprodukte. Die Reaktion ist so zu deuten, daß das jeweils zunächst auftretende Monoxim-monosemicarbazon (II) unter Abspaltung von Hydroxylamin Ringschluß zum Triazin (III) oder (IV) erleidet, wie es das nachfolgende Schema zum Ausdruck bringt.



<sup>1)</sup> Die XXVIII. Mitteilung findet sich B. 43, 1802 [1910].

<sup>2)</sup> Thiele und Bihan, A. 302, 299 [1898].