

wurden erhalten durch längeres Kochen der Ester in alkoholischer Lösung unter Zusatz geringer Mengen alkalischer Agenzien wie Piperidin, Pyridin oder Kaliumacetat.

Darstellung des 3.5-Diphenyl-cyclohexanon-(1)carbon-säureesters-(4) aus 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4.6).

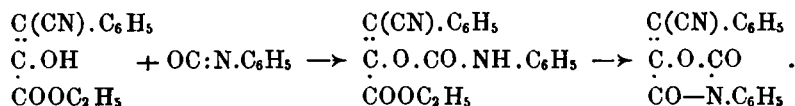
Der durch Addition von Acetessigester an Benzal-benzoylessigester unter der Einwirkung von Piperidin oder wenig Natriumalkoholat gewonnene 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4.6)¹⁾ wurde in absolut-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol im wesentlichen als Ketoester I [3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] erwies und nur geringe Mengen des isomeren Ketoesters II enthielt, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol abtrennbar waren.

Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. L. Rothlauf in dankenswerter Weise unterstützt.

129. W. Dieckmann: Über Acylierung von Oxalyl-benzylcyanid und Oxalyl-äthylencyanid.

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Oxalyl-benzylcyanid reagiert, wie im Verfolg früherer Versuche über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf 1.3-Dicarbonylverbindungen und deren Analoga gefunden wurde, mit Phenylisocyanat unter Bildung einer Substanz, die sich nach Zusammensetzung und Verhalten als Anil der 1-Cyan-1-phenyl-*O*-carboxy-propen-(1)-ol-(2)-säure-(3) erweist und aus dem primär entstehenden *O*-Carbanilid durch Abspaltung von Alkohol entsteht im Sinne der Formeln:



¹⁾ Vergl. Hinniger, Dissertation, Leipzig (1903).

auch nicht voll beweiskräftig. Die sich danach für das β -Oxalyl-äthylencyanid ergebende Konstitution als 5-Amino-3-cyan-furan-carbonsäureäthylester-(2),



wurde als möglich bereits von W. Wislicenus¹⁾ auf Grund der beobachteten Fluorescenz in alkoholischer Lösung und des Ausbleibens der charakteristischen Ketonreaktionen diskutiert. Sie wird weiter gestützt durch die Tatsache, daß weder Oxalyl-benzylcyanid noch Oxalyl-trimethylencyanid trotz ihrer ähnlichen Struktur in analoge Ketoformen überführbar sind. Auch die Rückverwandlung des β -Oxalyl-äthylencyanids in α -Oxalyl-äthylencyanid unter der Einwirkung von Natriumalkoholat, die als Aufspaltung des Furanringes zu deuten wäre, kann nicht wohl als Argument gegen die Auffassung als Aminofuranderivat gelten, nachdem der Furanring sich auch in anderen Fällen — wie z. B. bei der Einwirkung aromatischer Amine auf Furfurol — als sehr leicht aufspaltbar erwiesen hat.

Die Isomerisierung des Oxalyl-äthylencyanids erscheint bedingt durch die Möglichkeit zur Schließung des räumlich begünstigten und relativ beständigen Furanringes, während analoge Isomerisierung beim Oxalyl-trimethylencyanid zu dem weniger stabilen

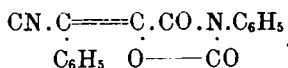


führen würde²⁾.

Experimentelles.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Oxalyl-benzylcyanid:

Anil der 1-Cyan-1-phenyl-*O*-carboxy-propen-(1)-ol-(2)-säure-(3),



Ein molekulares Gemisch von Oxalyl-benzylcyanid und Phenylisocyanat verflüssigt sich beim Erwärmen auf 100° und erstarrt nach einiger Zeit zu einer farblosen Masse, aus der sich durch Umkrystallisieren

¹⁾ B. 41, 3759 [1908]; 43, 232 [1910].

²⁾ Als Salz dieser Form ist vielleicht ein Chlorhydrat aufzufassen, das sich beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Oxalyl-trimethylencyanid mit Salzsäuregas in Krystallen abscheidet und durch Wasser unter Rückbildung von Oxalyl-trimethylencyanid gespalten wird.

aus Eisessig oder Chloroform reichliche Mengen farbloser, feiner Nadeln vom Schmp. 210° gewinnen lassen. Das gleiche Produkt wird in annähernd quantitativer Ausbeute neben Phenylurethan erhalten bei Anwendung von 2 Mol. Phenylisocyanat auf 1 Mol. Oxalylbenzylcyanid und zeigt die Zusammensetzung ¹⁾ des Anils der 1-Cyan-1-phenyl-*O*-carboxy-propen-(1)-ol-(2)-säure-(1).

0.1185 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 12.3 ccm N (14°, 712 mm).

C₁₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.34, H 3.44, N 9.65.

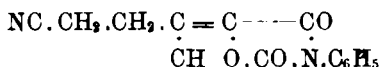
Gef. » 70.03, » 3.66, » 9.69.

Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Beim Übergießen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat (1 Mol.) geht das Anil in Lösung und erweist sich schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur als gespalten in Oxalylbenzylcyanid und Phenylurethan, die durch Ausziehen mit Soda-lösung getrennt und in Substanz isoliert werden konnten.

Isomerisierungsversuche durch Erhitzen des Oxalylbenzylcyanids für sich oder mit Lösungsmitteln (Eisessig usw.) hatten keinen Erfolg, gaben vielmehr das Oxalylbenzylcyanid unverändert zurück. Durch Kochen von Oxalylbenzylcyanid mit Essigsäureanhydrid wurde ein nicht krystallisierendes Acetylderivat erhalten, das durch Natriumalkoholat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Oxalylbenzylcyanid gespalten wird. Ebenso verhielt sich das durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin erhaltene Benzoylderivat.

Anil der 3.5-Dicyan-*O*-carboxy-penten-(2)-ol-(2)-säure-(1),



entsteht aus Oxalyltrimethylcyanid ²⁾ und 2 Mol. Phenylisocyanat beim Erwärmen auf 100° in guter Ausbeute und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 133° erhalten, schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1084 g Sbst.: 0.2504 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 709 mm).

C₁₄H₉O₃N₃. Ber. C 62.92, H 3.37, N 15.73.

Gef. » 62.99, » 3.60, » 15.75.

¹⁾ Die Zahlen für das nach normaler Reaktion zu erwartende *O*-Carbanilid des Oxalylbenzylcyanids, C₁₉H₁₆O₄N₂, wären C 67.86, H 4.76, N 8.33.

²⁾ Michael, Am. Soc. 30, 156 [1903].

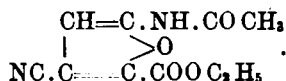
säuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure in mikroskopischen Krystallen erhalten wird. Die als *N*-Carbanilid der 5-Amino-3-cyanfuran-carbonsäure-(1) anzusprechende Säure (vergl. oben) schmilzt bei etwa 210° unter völliger Zersetzung, wobei deutlicher Geruch nach Phenylisocyanat auftritt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösung in Alkohol zeigt auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak im Gegensatz zu der ihres Esters keine merkliche Fluorescenz.

0.1275 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{13}H_9O_4N_2$. Ber. N 15.50. Gef. N 15.89.

Titration in wäßriger Lösung: 0.1532 g Sbst. brauchen 5.55 cm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (ber. 5.65 cm).

Acetylderivat des β -Oxalyl-äthylencyanids₂(5-Acetylamino-3-cyanfuran-carbonsäureäthylester-(2)),⁴



Die durch Erwärmen von β -Oxalyl-äthylencyanid mit der etwa 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid entstehende Lösung scheidet nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen oder Erwärmen im Wasserbad beim Erkalten Krystalle des Acetylderivats ab, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder 50-prozentiger Essigsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 177° erhalten wird. Weitere Mengen der gleichen Verbindung konnten durch Eindampfen der Essigsäureanhydridlösung gewonnen werden. Ausbeute fast quantitativ. Mäßig leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

I. 0.1458 g Sbst.: 0.2877 g CO_2 , 0.0615 g H_2O . — II. 0.1332 g Sbst.: 0.2688 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 701 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 53.82, 54.22, » 4.69, 4.49, » 12.81.

Das gleiche Acetylderivat entsteht auch unter lebhafter Reaktion bei Einwirkung von Acetylchlorid auf die mit Pyridin versetzte absolut-ätherische Lösung des β -Oxalyl-äthylencyanids. Es zeigt deutlich saure Eigenschaften, wird seiner ätherischen Lösung durch Alkali vollkommen entzogen und ist in alkoholischer Lösung bei Ausschluß von Wasser mit Alkali titrierbar. (Zusatz von Wasser zu der mit Alkali neutralisierten Lösung bewirkt unter partieller Hydrolysierung starke Phenolphthalein-Rötung, die bei hinreichender Verdünnung mit Wasser erst auf Zusatz von annähernd der berechneten Menge Salzsäure verschwindet.)

0.1386 g Sbst.: 0.2517 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 719 mm).

C₈H₆O₄N₂. Ber. C 49.48, H 3.09, N 14.43.
Gef. » 49.52, » 3.41, » 14.34.

Titration in wäßriger Lösung: 0.1655 g Sbst. brauchen 8.3 ccm ¹/₁₀-n. KOH (ber. 8.53 ccm).

Die Lösung der Säure in Alkohol zeigt auf Zusatz von Alkali keine Fluorescenz. Bei längerem Erwärmen mit Alkali tritt unter Braunfärbung Zersetzung und Spaltung unter Bildung von Oxalsäure ein.

Das Benzoylderivat des β -Oxalyl-äthylencyanids [5-Benzoylamino-3-cyan-furan-carbonsäureäthylester-(2)]

wurde durch allmähliches Eintragen von Benzoylchlorid (1.1 Mol.) in die Lösung des β -Oxalyl-äthylencyanids in Pyridin gewonnen und schied sich bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 168—169° rein erhalten.

0.1181 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 716 mm).

C₁₅H₁₂O₄N₂. Ber. C 63.38, H 4.23, N 9.86.
Gef. » 63.28, » 4.27, » 9.95.

Schwer löslich in Äther, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform.

Vollkommenes Analogon des Acetylderivates. Unterscheidet sich von diesem auch im Verhalten gegen Alkali nur insofern, als seine Lösung in Alkohol auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak eine stärker gelbe Färbung annimmt, aber keine merkliche Fluorescenz zeigt. Ist in alkoholischer Lösung bei Ausschluß von Wasser ziemlich scharf titrierbar.

0.5184 g Sbst. brauchten mit Phenolphthalein als Indicator in alkoholischer Lösung 1.8 ccm ¹/₁₀-n. KOH (ber. 1.83 ccm).

Die durch Alkali (1 Mol.) in Gegenwart von Wasser ebenso wie beim Acetylderivat durchgeführte Verseifung führt zu 5-Benzoylamino-3-cyan-furan-carbonsäure-(2), die bei Zusatz von Mineralsäure zur Lösung ihrer Salze sehr leicht alkalihaltig, verunreinigt mit ihren schwer löslichen, sauren Alkalisalzen, ausfällt und daher zur Reingewinnung aus heißer, verdünnter Lösung gefällt werden muß. Durch Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure oder verdünntem Aceton wird sie in farblosen, mikroskopischen Prismen gewonnen, die unter vorherigem Erweichen bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Leicht

löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser.

0.1412 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 712 mm).

C₁₃H₃O₄N₂. Ber. C 60.94, H 3.12, N 10.94.

Gef. » 61.49, » 3.67, » 10.87.

Titration¹⁾: 0.2825 g brauchen in wäßriger Lösung 11.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (ber. (11.04 ccm).

Aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes wird durch überschüssige Essigsäure das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche saure Natriumsalz gefällt, das aus heißem Wasser in farblosen Nadeln krystallisiert.

0.1292 g Sbst.: 0.0158 g Na₂SO₄.

C₁₃H₃O₄N₂ + C₁₃H₇O₄N₂.Na. Ber. Na 4.3. Gef. Na 3.97.

Titration in wäßriger Lösung: 0.1985 g Sbst. brauchen 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 3.72 ccm).

Hrn. Dr. W. Meiser und Dr. L. Rothlauf danke ich für ihre eifrige Mitwirkung bei diesen Versuchen.

180. M. Dittrich: Über ein Hilfsmittel bei der Titration des Eisenoxyduls in Silicaten nach Pebal-Dölter.

(Eingegangen am 3. April 1911.)

• Bei der Titration des Eisens in Silicaten nach Pebal-Dölter, also nach Aufschluß mit Fluß- und Schwefelsäure, kommt es häufig vor, daß der Aufschluß im Tiegel nicht vollständig erfolgt, und daß Teile des Silicatpulvers unaufgeschlossen am Boden festkleben, welche selbst bei mehrfachem Umrühren während des Aufschlusses nicht in Lösung zu bringen sind. Liegen Mineralien vor, so müssen diese dann im Rohr nach der alten unbequemen Methode von Berzelius mit starker Schwefelsäure bei höherer Temperatur zerlegt werden. Bei Gesteinen werden aber deren Komponenten nicht immer von Schwefelsäure allein aufgeschlossen, und die Bestimmung des Eisenoxyduls wird dadurch unsicher.

Diese Störungen treten immer bei stark basischen, kieselsäurearmen und magnesiareichen Mineralien und Gesteinen auf, wie z. B.

¹⁾ Bei Titration der Säure in alkoholischer Lösung ist der Umschlag unscharf und tritt erst nach Zusatz von ca. $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Alkali ein, was auf die Bildung eines Dikaliumsalses hindeutet.