

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung des Äthyläthers des 9-Phenyl-10-methyl-3.6-dibrom-acridanols, dessen Bildung infolge Umlagerung der primär gebildeten Ammoniumbase und Ätherbildung beim Kochen in Alkohol leicht verständlich ist. Sie wird bei 170° violett und schmilzt unter Zersetzung bei 192—195°.

In derselben Weise wie das Methylphenylcyanacridan lassen sich zwei Bromatome in das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan einführen. Die Reaktion wurde in ähnlicher Weise wie oben ausgeführt. Das Dibromderivat ist leicht löslich in Alkohol und Benzol und kristallisiert aus letzterem in stark lichtbrechenden Würfeln.

0.1713 g Sbst.: 0.3049 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1355 g Sbst.: 9.0 ccm N (22.5°, 713 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 49.0, H 3.1, N 7.1, Br 40.8.

Gef. » 48.6, » 3.2, » 7.0, » 40.8, 41.0.

Das 9.10-Dimethyl-9-cyan-3.6-dibrom-acridan schwärzt sich bei 220° und schmilzt bei 228°.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 270. Oskar Widman und E. Wahlberg: Über das Cyanpinakolin und einige daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni 1911.)

Wie bekannt, erhält man leicht das  $\omega$ -Cyanacetophenon durch Umsetzung von  $\omega$ -halogensubstituierten Acetophenonen mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung. Für die Darstellung von aliphatischen  $\beta$ -Ketonitrilen hat sich aber diese bequeme Methode unseres Wissens noch in keinem Falle anwenden lassen. Zwar teilten A. E. Matthews<sup>1)</sup> und W. R. Hodginson<sup>2)</sup> vor längerer Zeit in einer kurzen Notiz mit, daß beim Digerieren des Chloracetons mit alkoholischem Cyankalium ein bei 120—125° kochendes Öl entsteht, das sie als Cyanaceton auffaßten und woraus sie auch den Acetessigester erhalten zu haben glaubten. James<sup>3)</sup> hat aber diese Angaben in allen Teilen bestritten. Claisen<sup>4)</sup>, der einzige, der wirklich das freie Cyanaceton unter den Händen gehabt hat, wies auch nach, daß dieser Körper überaus unbeständig ist, indem er sich schon

<sup>1)</sup> Gabriel und Eschenbach, B. **30**, 1127 [1897].

<sup>2)</sup> B. **15**, 2679 [1882].

<sup>3)</sup> A. **231**, 232.

<sup>4)</sup> B. **25**, 1787 [1892].

bei gelinder Erwärmung unter explosionsartigem Aufkochen polymerisiert.

Die aliphatischen, schon bekannten  $\beta$ -Ketocyanide, meistens von ziemlich komplizierter Zusammensetzung, sind nach ganz anderen Methoden dargestellt worden<sup>1)</sup>.

Unter solchen Verhältnissen kann die Beobachtung, daß das Trimethylderivat des Cyanacetons, das  $\omega$ -Cyan-pinakolin, aus Cyankalium sehr leicht darstellbar ist und einen sehr beständigen, schön krystallisierenden Körper darstellt, einiges Interesse beanspruchen. Wir haben es übrigens als Ausgangsmaterial für die Darstellung einiger unten zu beschreibender Verbindungen anwenden können.

#### $\omega$ -Brom-pinakolin

war in reinem Zustande nicht bekannt. Läßt man äquivalente Mengen Brom und Pinakolin auf einander einwirken, so geht das Gemisch schnell unter starker Bromwasserstoffentwicklung in einen rotgefärbten Brei über. Nach Schütteln in Ätherlösung mit Sodalaugedestilliert, nach Entfernen des Äthers, bei ca. 184–188° Brompinakolin, bei 200–215° eine neue beträchtliche Menge in der Vorlage erstarrendes Dibrom-pinakolin über.

Um die Bedingungen für möglichst hohe Ausbeute an Monoderivat zu ermitteln, stellten wir eine Reihe Bromierungsversuche an. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig geprüft und die Reaktionen bei Gegenwart von Brom sowohl in molekularen Gewichtsmengen als auch im Überschuß, bezw. im Überschuß von Pinakolin ausgeführt. Die Temperatur wurde in verschiedenen Versuchen bei etwa +15°, bei 0° und bei –10° bis –15° gehalten. In Eisessiglösung trat jedoch erst beim Erwärmen im Wasserbade die Bromierung ein. Am schnellsten verlief die Reaktion in Schwefelkohlenstoff, viel träger in Chloroform; im letzteren Falle kann sie jedoch durch Zusatz von einigen Körnern Zinn oder besser ein wenig Zinnchlorid wesentlich beschleunigt werden. In Eisessig entstand sehr viel, in Schwefelkohlenstoff weniger, in Chloroform namentlich bei großer Verdünnung sehr wenig oder gar kein Dibromid. Starke Abkühlung schien auch vorteilhaft zu wirken. Auch der kleinste Überschuß an Brom bewirkte immer Dibromidbildung, die Geschwindigkeit aber, womit das Brom zugesetzt wurde, schien keine Bedeutung zu haben.

<sup>1)</sup> E. von Meyer, J. pr. [2] 37, 411; 38, 336; Bouveault und Hanriot, C. r. 111, 531; Bl. [3] 1, 548; [3] 4, 637; Moureu und Lazenne, C. r. 144, 491.

Die beste Ausbeute und das reinste Produkt wurde in folgender Weise erzielt:

1.2 Mol. Pinakolin, in 20 Teilen Chloroform gelöst, wurden mit einigen Tropfen von einer Lösung versetzt, die 1 Mol. Brom in 3–4 Teilen Chloroform und außerdem einige Tropfen Zinnchlorid enthält. Nach eingetretener Entfärbung des Reaktionsgemisches wurde bis ca.  $-15^{\circ}$  abgekühlt, und die Hauptmenge der Bromlösung zugesetzt. Beim Verarbeiten von 25 g Pinakolin tritt gewöhnlich Entfärbung nach 1–2 Stunden ein. Das farblose Reaktionsprodukt schüttelt man mit schwacher Sodalösung und unterwirft es nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der fraktionierten Vakuumdestillation.

Das  $\omega$ -Brom-pinakolin ist eine farblose Flüssigkeit, die Haut und Augen heftig angreift. Es destilliert bei 15 mm Druck bei  $77-78^{\circ}$ , bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unter einiger Zersetzung bei  $184-188^{\circ}$ . Das spez. Gewicht ist bei  $17^{\circ}$  1.330.

0.2581 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.3818 g  $\text{CO}_2$ , 0.0148 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1164 g Br. — 0.1552 g Sbst.: 0.2267 g  $\text{CO}_2$ , 0.0148 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$ . Ber. C 40.2, H 6.2, Br 44.7.  
Gef. » 40.3, 39.9, » 6.4, 6.2, » 45.1

#### $\omega$ -Dibrom-pinakolin.

Das als Nebenprodukt bei den Bromierungen erhaltene Dibromid zeigte sich als mit dem von Scholl und Weil<sup>1)</sup> zuerst beschriebenen Dibromid identisch. Nach Umkrystallisieren aus Äther schmilzt es bei  $75^{\circ}$ . Mit Natriumcarbonat gibt es Trimethyl-äthylidenmilchsäure.

0.1686 g Sbst.: 0.2439 g AgBr. — 0.1819 g Sbst.: 0.2622 g AgBr.  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OBr}_2$ . Ber. Br 62.0. Gef. Br 61.5, 61.6.

#### tert.-Valeryl-acetonitril, $\omega$ -Cyan-pinakolin.

Wenn man in eine Lösung von Monobromid in 2 Teilen Alkohol ein wenig mehr als 2 Mol. in der anderthalbfachen Menge Wasser gelöstes Cyankalium in kleinen Portionen einführt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Bromkalium. Da dabei freiwillige Erwärmung eintritt, muß das Gefäß mit Wasser abgekühlt werden. Nach bald beendeter Reaktion filtriert man die Fällung ab und wäscht sie mit wenig Alkohol. Die braunefärbte Lösung wird im Wasserbade unter Umrühren zum völligen Verjagen des Alkohols abgedampft. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Kaliumsalz,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OK}) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ , das durch Umkrystallisieren aus Essigester in farblosen Krystallschuppen rein erhalten werden kann. Für die Darstellung des freien Nitrils löst man die braune Krystallmasse in dem

<sup>1)</sup> Ch. Z. 23, 189 [1899].

gleichen Volumen Wasser, filtriert und macht die Lösung mit ein wenig überschüssiger Salzsäure sauer. Dabei fällt eine hellgelbe Krystallmasse aus, die durch Destillation mit Wasserdämpfen oder bequemer Krystallisation aus Äther oder Gasolin leicht zu reinigen ist.

Das Cyan-pinakolin löst sich in kaltem Wasser schwer, in Benzol und namentlich warmem Alkohol äußerst leicht, in warmem Petroleumäther leicht und in kaltem Äther ziemlich schwer. Es krystallisiert in farblosen, schönen, mehrflächigen Krystallen; aus Äther kann man sogar zentimeterlange Prismen erhalten. Schmilzt langsam, aber scharf bei 68—68.5°. Die Verbindung ist ohne jegliche Zersetzung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die Ausbeute ist befriedigend, beträgt an ganz reiner Substanz mindestens etwa 76—80 % von der berechneten.

0.1823 g Sbst.: 0.4473 g CO<sub>2</sub>, 0.1510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 772 mm). — 0.1730 g Sbst.: 17.0 ccm N (15.5°, 747.5 mm).

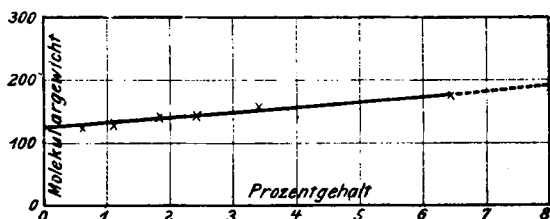
(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C.CO.CH<sub>2</sub>.CN. Ber. C 67.1, H 8.9, N 11.2.

Gef. » 66.9, » 9.3, » 11.7, 11.4.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol,

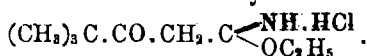
nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt. Mol.-Depr. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> = 50, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON: 125.

Proz.-Gehalte der Lösungen	Gef. Gefrierpunkts- erniedrigungen	Mol.-Gew. ber.
0.62	0.250°	124.1
1.11	0.428°	129.6
1.83	0.647°	141.5
2.42	0.839°	144.1
3.40	1.079°	157.7
6.45	1.839°	175.3



Wie hieraus ersichtlich, ist das beschriebene Cyanpinakolin in verdünnten Benzollösungen (unterhalb 1 %) entschieden monomolekular, besitzt aber eine ausgeprägte Neigung sich zu assoziieren. Diese Assoziation verläuft, wie aus dem Diagramm hervorgeht, linear und würde bei etwa 15 % das doppelte Mol.-Gewicht erreichen.

Hydrochlorid des *tert.* Valeryl-acetiminöäthers,



Wenn man in ein Gemisch von Cyanpinakolin (1 Mol.), absolutem Alkohol (1.5 Mol.) und absolutem Äther (5 Tle.) trocknen Chlorwasserstoff bis nahe zur Sättigung unter Eiskühlung einleitet, so geht bald der noch ungelöste feste Körper unter Gelbfärbung in Lösung. Man läßt dann das geschlossene Gefäß ruhig stehen, bis das gebildete Hydrochlorid des Iminoäthers auszukristallisieren beginnt, worauf der Äther im Vakuumexsiccator größtenteils verdampft wird. Nach Auspressen ist die Verbindung schon genügend rein. Die Verbindung krystallisiert in prachtvollen, großen 4- oder 6-seitigen Prismen, die bei langsamer Erbitzung bei 131°, bei schneller bei 126—127° unter starker Gasentwicklung schmelzen. In kaltem Wasser löst sich die Verbindung spielend leicht, nach einigen Minuten trübt sich jedoch die Lösung und zwar unter Bildung von tertiärem Valeryl-essigsäureäthylester. Eine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid gelbgrün gefärbt.

0.2371 g Stst. (nach Dennstedt): 0.4536 g CO<sub>2</sub>, 0.1854 g H<sub>2</sub>O, 0.1648 g AgCl.

0.1111 g Stst. verbrauchte beim Titrieren 5.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lösung.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 52.00, H 8.70, N 6.80, Cl 17.10.

Gef. > 52.20, > 8.70, > —, > 17.20, 17.40.

Das Chloroplatinat scheidet sich beim Mischen der wäßrigen Lösung mit Platinchlorid in schönen, gelben, langen Nadeln ab, die bei 135° schmelzen.

0.1708 g im Exsiccator getrocknete Stst.: 0.0423 g Pt.

[C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl]<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. Pt 24.70. Gef. Pt 24.80.

#### *tert.*-Valeryl-acetamid.

Wenn das Iminoätherhydrochlorid zum Schmelzen erhitzt wird, tritt, wie schon erwähnt, starke Gasentwicklung ein. Um zu ermitteln, welcher Körper dabei entsteht, wurde eine Probe im Reagenrohr und im Schwefelsäurebad auf 120—125° erwärmt. Nachdem die dabei eintretende Gasentwicklung größtenteils beendet war, wurde die Hitze bis auf 130° gesteigert und die Reaktion ganz vollendet. Der leicht erstarrende Rückstand, das oben angegebene Amid, konnte durch Krystallisation aus Benzol leicht rein erhalten werden. Das Amid gibt eine starke, violette Eisenchloridreaktion.

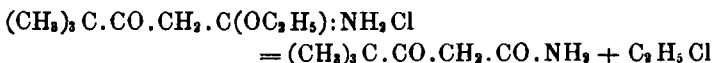
Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und in warmem Benzol, schwer in Äther. Aus Benzol krystallisiert sie leicht in großen, glänzenden Tafeln und schmilzt, sowohl in fester Form als geschmolzen ins Rohr eingeführt, langsam aber scharf bei 95°.

0.1850 g Sbst.: 0.4013 g CO<sub>2</sub>, 0.1566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 58.70, H 9.10.

Gef. » 59.10, » 9.50.

In einem Versuch wurden 1.08 g zersetzt, der Rückstand wog 0.745 g; Gewichtsverlust also 0.335 g. Aus der Gleichung



wird 0.3357 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl berechnet.

Das Amid kann übrigens auch direkt aus dem Cyanpinakolin erhalten werden und zwar, indem man eine Lösung des Cyanids in 9 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 2—3 Tage stehen läßt, dann mit Eis verdünnt und mit Äther extrahiert.

Übrigens haben wir aus dem Brompinakolin einige  $\alpha$ -Ketoamin-derivate dargestellt.

### Phthalimido-pinakolin.

#### Darstellung von Phthalimidderivaten.

Seitdem die vorzügliche Phthalimidkaliummethode von Graebe und Pictet und namentlich von S. Gabriel in die organische Synthese eingeführt wurde, hat man immer das Chlorid und Phthalimidsalz in trockenem Zustande mit einander erhitzt. Wir haben gefunden, daß man viel bequemer und mit mindestens ebenso guten Ausbeuten in gewissen Fällen die Reaktion in alkoholischer Lösung ausführen kann. Zwar findet keine Einwirkung statt, wenn der Alkohol absolut ist; setzt man aber etwa 10 % Wasser hinzu, so vollzieht sich die Umsetzung bei gelinder Erwärmung schon binnen wenigen Minuten. Außer in dem vorliegenden Falle haben wir dies Verfahren bei dem Phenacylbromid mit ausgezeichnetem Erfolg geprüft.

5 g Brompinakolin wurden mit 5.5 g feingeriebenem Phthalimidkalium und 40 g 96-prozentigem Alkohol vermischt und 3 g Wasser hinzugefügt. Bei gelinder Erwärmung trat die Reaktion unter deutlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Bromkalium ein. Nach Auswaschen mit warmem Methylalkohol wurde das Filtrat verdampft und der erstarrte, mit Wasser gewaschene Rückstand aus Methylalkohol kristallisiert.

Die Verbindung ist in Benzol und auch in warmem Alkohol äußerst leicht löslich. Krystallisiert in schönen, glänzenden, dicken, vierseitigen Prismen mit hemiedrischen Flächen. Schmilzt langsam bei 102°.

0.1931 g Sbst.: 0.4836 g CO<sub>2</sub>, 0.109 g H<sub>2</sub>O. — 0.2814 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 68.57, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 68.31, » 6.27, » 5.87.

## Pinakolyl-phthalamidsäure.

Die Phthalamidverbindung löst sich beim Umschütteln in gelinde erwärmter, etwas verdünnter Kalilauge leicht zu einer blaßgelben Lösung. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure verschwindet die Farbe und es entsteht eine bald erstarrende Emulsion.

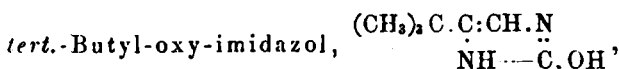
Die Säure löst sich in kaltem Methylalkohol, Aceton, Eisessig, siedendem Benzol und kochendem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht und in Petroleumäther sehr schwer. Aus Äther krystallisiert sie in wohl ausgebildeten, vier- oder sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 132° schmelzen.

0.1843 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_{17}O_4N$ . Ber. N 5.30. Gef. N 5.50.

Pinakolyl-amin,  $(CH_3)_2C.CO.CH_2NH_2$ ,

wird als Hydrochlorid erhalten, wenn man die Phthalamidsäure mit Salzsäure eindampft und die aus konzentrierten Lösungen abgeschiedene Phthalsäure mehrmals entfernt. Das Salz stellt eine zerfließliche Masse dar. Um die Base zu charakterisieren, führten wir sie in das



über und zwar durch Erwärmen von einer wäßrigen Lösung äquivalenter Mengen des Salzes und Kaliumcyanat. Dabei scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab, die unter starkem Sublimieren bei 277—278° schmelzen. Der Körper löst sich träge in Kalilauge auf und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus.

0.1726 g Sbst.: 0.3802 g  $CO_2$ , 0.1392 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}ON_2$ . Ber. C 60.00, H 8.60.

Gef. » 60.10, » 9.00.

Upsala, Universitätslaboratorium.

## 271. Erik Wahlberg: Über tert.-Valeryl-essigsäureester.

(Eingegangen am 30. Juni 1911.)

In jüngerer Zeit ist eine große Zahl von aliphatischen  $\beta$ -Keton-säureestern dargestellt und studiert worden. Besonders haben Moureu und Delange<sup>1)</sup> viele solche Verbindungen erhalten, und zwar durch eine Modifikation der bekannten von Baeyerschen Methode<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> C. r. 132, 1121 [1901]; 136, 753 [1903].

<sup>2)</sup> B. 15, 2705 [1882]; 16, 2128 [1883].