

2. Emeraldin ist die dichinoide Stufe  $C_{43}H_{38}N_8$ .
3. Nigranilin ist die trichinoide Stufe  $C_{48}H_{36}N_8$ .
4. Wie wir früher gezeigt haben, sind die Produkte von Willstätter und Dorogi keine Anilinschwarze, sondern Gemenge von Emeraldin (bezw. Nigranilin) mit seinen Zersetzungs- oder Polymerisations-Produkten.

## 248. Adolf Sonn: Über das Cyanamid. I: Cyanamid und Acetessigester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 15. Juni 1912)

Im vorletzten Heft der »Berichte« beschreibt P. Brigl<sup>1)</sup> die durch Natriumalkoholat bewirkte Kondensation von Cyanamid und Acetessigester zu dem Natriumsalz des  $\beta$ -Cyanamido-crotonsäure-äthylesters. Durch Einwirkung von technischem Cyanamidnatrium und auch von reinem Mononatriumcyanamid auf Acetessigester habe ich die gleiche Verbindung erhalten.

Versuche, den Ester durch Anlagerung von Wasser in den  $\beta$ -Ur-amido-crotonsäureester überzuführen, führten nicht zum Ziel; er zerfällt zu leicht in Acetessigester und Cyanamid oder Harnstoff. In alkoholischer Lösung reagiert der Ester beim Erwärmen leicht mit Anilin-chlorhydrat. Das erhaltene Produkt krystallisiert aus Wasser in kugeligen, zuerst gallertartigen Aggregaten; es scheint gegen Kochen mit Wasser empfindlich zu sein. Da Hr. Brigl ähnliche Versuche schon angekündigt hat, habe ich den Körper nicht weiter untersucht.

Die Äthylen-Doppelbindung des Esters ließ sich durch Anlagerung von Quecksilbersalz nachweisen. Das Produkt aus dem Ester und Quecksilberchlorid stellt feine, glänzende Nadeln dar (Schmp. 101°). Nach einer Chlorbestimmung enthält der Körper auf 2 Moleküle Ester 1 Molekül Quecksilberchlorid.

$(C_7H_{10}O_2N_2)_2HgCl_2$ . Ber. Cl 12.23. Gef. Cl 12.16.

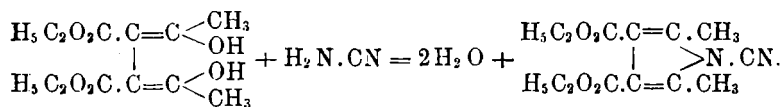
Durch Natronlauge wird das Quecksilber nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Die Quecksilberverbindungen sollen noch näher untersucht werden.

Gleichzeitig habe ich das Verhalten der Cyanamidsalze zu Diacetessigester geprüft. Mit Dinatrium-cyanamid erhielt ich bis jetzt nur einen stickstofffreien Körper. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften ist er mit dem Isocarbopyrotritorsäureester<sup>2)</sup> (Ace-

<sup>1)</sup> B. 45, 1557 [1912].

<sup>2)</sup> Knorr und Haber, B. 27, 1158 [1894].

tyl-angelicalacton-carbonsäureester) identisch. Aus reinem Mononatrium-cyanamid und Diacetessigester läßt sich dagegen leicht eine kristallisierte, stickstoffhaltige Verbindung vom Schmp. 166° (unkorr.) gewinnen. Sie gibt intensiv die Pyrrol-Fichtenspan-Reaktion. Ich halte sie für den *N*-Cyan-2.5-dimethyl-3.4-pyrrol-dicarbon säure ester, der nach folgender Gleichung entstanden sein könnte:



Mit der Synthese von weiteren Pyrrol- und auch Pyridinderivaten (aus 1.5-Diketonen) bin ich beschäftigt.

Durch Vorversuche habe ich ferner festgestellt, daß die Cyanamidalze allgemein leicht mit Körpern, die saure Methylenwasserstoffe enthalten, in Reaktion zu bringen sind. Zum Teil sind aber schon die zunächst entstehenden Natriumverbindungen sehr unbeständig, die freien Körper meist Öle, die sich beim Erhitzen zersetzen oder polymerisieren.

Über die Einwirkung von Mono- und Dihalogenverbindungen auf die Cyanamidsalze schließlich hoffe ich auch bald berichten zu können.

$\beta$ -Cyanamido-crotonsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3\text{.C.}(\text{NH.CN})\text{:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Zu 60 g Acetessigester (etwa 2 Mol.), der durch die gleiche Menge Alkohol verdünnt ist, gibt man 20 g fein pulverisiertes, technisches Cyanamidnatrium. Die Lösung färbt sich gelb und erwärmt sich etwas. Man erhitzt auf dem Wasserbad unter Umrühren und Zerkleinern des zusammengeballten Salzes. Die Reaktion setzt bald ein, und die Flüssigkeit erfüllt sich mit einem Brei von Krystallen. Ist alles Cyanamidnatrium verschwunden, kühlt man ab, gibt mehr Alkohol oder trocknen Äther hinzu und saugt ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ist das Natriumsalz rein weiß. Die Ausbeute beträgt 25–30 g. Für die Analyse wurde das Salz mit Hilfe des reinen Mononatriumcyanamids dargestellt.

Man löst 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol auf und gibt 2 g Cyanamid hinzu: es scheidet sich das Mononatriumcyanamid als dicker, weißer Krystallbrei ab. Auf Zusatz von überschüssigem Acetessigester (8 g) entsteht wieder klare Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt bald die Ausscheidung des Natriumsalzes; durch Hinzufügen von trockenem Äther wird der Niederschlag stärker. Den Rest kann man aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewinnen.

0.4689 g Sbst.: 0.1924 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$ . Ber. Na 13.09. Gef. Na 13.29.

Das Silbersalz ist sehr unbeständig.

Der freie Ester wurde durch verdünnte Säuren aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt und in darüber geschichtetem Äther sofort aufgenommen. Er wurde aus trockenem Äther oder Benzol umgelöst. Beim Arbeiten mit technischen Cyanamidnatrium beträgt die Ausbeute nicht mehr als 50 % der Theorie.

0.1683 g Sbst.: 0.3363 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 16.5 ccm N (über 25-proz. KOH) (13°, 750 mm).

Ber. C 54.51, H 6.54, N 18.18.

Gef. » 54.50, » 6.97, » 18.38.

Der Ester ist ziemlich unbeständig. Selbst die reinsten Produkte zersetzen sich allmählich und gehen in ein hellgelbes Öl über. Neben Cyanamid und Acetessigester befindet sich darin ein basischer Körper, der mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure ölige Fällungen ergibt. Das Pikrat wurde fest.

Im übrigen stimmen meine Beobachtungen mit denen des Hrn. Brigl vollkommen überein.

**249. Hermann Leuchs, Michele Giua und J. F. Brewster: Versuche in der C<sub>5</sub>-Reihe: 1. Darstellung von Äther-Lactonen und Butylenoxyd-carbonsäureestern. 2. Neue Fälle von Konfigurationsänderung nach Art der Waldenschen Umkehrung bei inaktiven Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1912.)

Die Umsetzungen der reaktionsfähigen, halogenhaltigen Gruppe des  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactons,  $\text{ClCH}_2\text{.CH(O).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}$ , mit verschiedenen Agenzien, wie Ammoniak und Methylamin, Phosphor und Jodwasserstoff, Kalilauge, Cyankalium, sind in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> beschrieben worden; die vorliegende enthält Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat.

Diese sollten Lactone liefern, die zugleich Äther sind und sich vielleicht für manche Synthesen verwerten lassen. Derartige Produkte wurden auch als schwach riechende, etwas niedriger als das Ausgangsmaterial siedende Öle erhalten: nämlich das  $\delta$ -Äthoxyl- und das  $\delta$ -Methoxyl- $\gamma$ -valerolacton von der allgemeinen Formel:

<sup>1)</sup> B. 40, 301 [1907]; 42, 1228 [1909].