

Druck, über Phosphorpentoxyd getrocknet, gepulvert und unter den bei der Gentiobiose angegebenen Bedingungen acetyliert. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Dabei erstarrte das Öl viel langsamer als bei den Versuchen mit Gentiobiose. Wurde das abgesaugte Rohprodukt in Methylalkohol gelöst, so fiel sogar nach längerem Stehen kein krystallisiertes Produkt aus. Impfen mit Octaacetyl-gentiobiose half ebenfalls nicht.

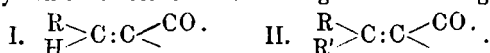
II. Versuch. Dabei stellte ich aus 100 g Glucose mit Salzsäure die Isomaltose dar, entfernte die Salzsäure mit Bleicarbonat, behandelte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampfte es nach genauem Neutralisieren unter vermindertem Druck zum Sirup ein. Er wurde mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt, wobei die Dextrine ausfielen. Das Filtrat wurde stark eingedampft, in Wasser gelöst, mit Oberhefe vergoren und nach der Gärung genau, wie oben angegeben, verfahren. Das Resultat war wieder negativ.

III. Versuch. In eine 50-proz. Glucoselösung (aus 100 g Glucose dargestellt) wurde unter Kühlung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, so daß das Reaktionsgemisch 20% Chlorwasserstoff enthielt. Die Lösung blieb 30 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Anfangsdrehung im 1-dm-Rohr um 8° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde wieder nach Versuch II verarbeitet. Bei der Acetylierung gelang es wieder nicht, ein krystallisiertes Acetylderivat zu gewinnen.

34. Johannes Scheiber und Fritz Meisel: Über die Anlagerung von Diacyl-methanen an Verbindungen vom Typ des Isopropyliden-malonesters.

[Mittlg. a. d. Labor. für Angew. Chemie u. Pharm. der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 3. Februar 1915.)

Während zahlreiche α, β -ungesättigte, Carbonyl enthaltende Verbindungen vom Typ I mit Diacyl-methanen kombiniert worden sind, haben die Systeme II bisher noch wenig Berücksichtigung erfahren.



Ursache hierfür dürfte die verhältnismäßig geringe Auswahl an bekannten Stoffen der letzteren Art sein. Denn während z. B. Kombination von Aldehyden mit geeigneten, reaktionsfähiges Methyl oder Methylen enthaltenden Substanzen eine fast beliebige Anzahl von Verbindungen I zu gewinnen erlaubt, versagt diese Reaktion bei Übertragung auf Ketone beinahe völlig. Eine andere allgemeine und dabei fruchtbare Gewinnungsmethode für Substanzen II steht aber nicht zur Verfügung¹⁾.

¹⁾ So ist z. B. Einführung von Isopropyl, Bromierung des Isopropylderivates und nachfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff nicht brauchbar. Vergl. A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] 75, 494 [1907].

Bekannte Verbindungen der gedachten Art sind Mesityloxyd, Dimethyl-acrylester und die Kondensationsprodukte des Acetons mit Malonester, Acetessigester und Cyan-essigester. Außerdem sind einige weitere Stoffe ohne nähere Angaben ihrer Eigenschaften im D. R.-P. 162281 erwähnt¹⁾. Zu Kombinationen mit Diacyl-methanen sind nur die erstgenannten vier Verbindungen herangezogen worden. Und zwar sind vereinigt Mesityloxyd und Acetessigester²⁾ bzw. Malonester³⁾, Dimethyl-acrylsäureester und Malonester⁴⁾ bzw. Cyan-essigester⁵⁾, Isopropyliden-malonester und Malonester⁶⁾, sowie Isopropyliden-acetessigester und Acetessigester⁷⁾. Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren die normalen Additionsverbindungen bzw. Umwandlungsprodukte der für δ -Ketonsäureester und 1.5-Diketone vor auszusehenden Art.

Eine weitere Ausdehnung solcher Untersuchungen erschien wünschenswert, weil die z. T. zu erwartenden cyclischen Systeme mit der Ringgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$ infolge Beziehung zu Naturprodukten einiges Interesse beanspruchen können. Es sind deshalb eine Reihe noch nicht ausgeführter Kombinationen versucht worden, bei denen Isopropyliden-malonester, -acetessigester, -cyanessigester, Isobutyliden- und Acetophenonyliden-cyanessigester, Mesityloxyd und Dimethyl-acrylsäureester einerseits, Malonester, Acetessigester, Cyanessigester, Cyanaceton und Acetylaceton andererseits herangezogen sind. Die Ergebnisse sind z. T. die erwarteten, z. T. aber überraschender Art. Eine völlige Aufklärung aller Befunde ist noch nicht möglich gewesen, weshalb um Überlassung des Arbeitsgebietes im angedeuteten Umfang ersucht werden muß.

Im einzelnen sind bisher folgende Tatsachen ermittelt worden.

1. Normale Reaktion erfolgt zwischen Isopropyliden-malonester und Acetessigester, sowie Cyan-aceton, Isopropyliden-acetessigester und Malonester, Isobutyliden- und

¹⁾ E. Knoevenagel, C. 1905, II, 726. Es handelt sich um Kondensationsprodukte von Aceton, Mesityloxyd und Acetophenon mit Cyanessigsäure.

²⁾ E. Knoevenagel, A. 297, 134, 185 [1897].

³⁾ D. Vorländer, A. 294, 300 [1897]; G. Komppa, B. 32, 1421 [1899].

⁴⁾ K. Auwers, B. 28, 1130 [1895].

⁵⁾ W. H. Perkin jun. und Thorpe, Soc. 75, 48 f. [1899]: C. 1899, I, 522.

⁶⁾ A. Meyenberg, B. 28, 785 [1895]. — W. Trevor Lawrence, Ph. Ch. S. 15, 62; C. 1899, I, 921. — A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] 75, 498 [1907].

⁷⁾ D. R.-P. 148080 [1902]. — G. Merling, B. 38, 979 [1905]. — G. Merling und R. Welde, A. 366, 141 [1909].

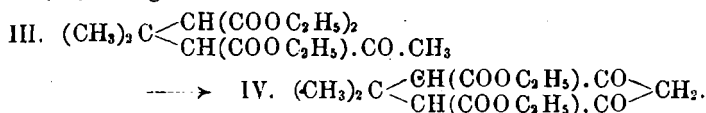
Acetophenonyliden-cyan-essigester und Acetessigester, Mesityloxyd und Acetyl-aceton, sowie Cyan-essigester, Dimethyl-acrylsäureester und Acetessigester.

2. Keine Umsetzung trat ein zwischen Isopropyliden-acetessigester und Acetyl-aceton, sowie Cyan-aceton, Dimethyl-acrylsäureester und Acetyl-aceton.

3. Abweichende Prozesse waren zu beobachten zwischen Isopropyliden-malonester und Acetyl-aceton, sowie Cyau-essigester, Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigester, Isopropyliden-cyan-essigester und Malonester, Acetessigester, sowie Cyan-essigester, Mesityloxyd und Cyan-essigester.

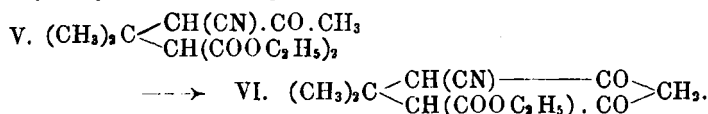
Zu diesen Ergebnissen ist Folgendes zu bemerken.

Isopropyliden-malonester und Acetessigester, ebenso Isopropyliden-acetessigester und Malonester vereinigen sich in Alkohol unter dem Einfluß von Äthylat glatt zu α -Acetyl- β , β -dimethyl-propan-tricarbonsäureester (III), der beim Erhitzen unter Alkoholabgabe in 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-2.6-dicarbonsäureester (IV) übergeht:



An diesem Befunde überrascht, daß nicht, wie in anderen Fällen beobachtet¹⁾, Abspaltung von Carbäthoxyl erfolgt ist. Durch Bildung des Produktes IV ist somit die Möglichkeit der Gewinnung von 1.1-Dimethyl-cyclohexan-2.6-dicarbonsäure, einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz, gegeben.

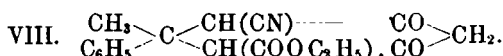
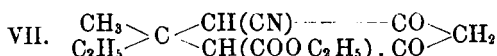
Durch Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Cyan-aceton (in Alkohol unter dem Einfluß von Äthylat) wurde γ -Acetyl- γ -cyan- β , β -dimethyl-propan- α , α -dicarbonsäureester (V) erhalten. Beim Destillieren spaltete dieser Alkohol ab und lieferte 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (VI).



Ohne Schwierigkeiten waren ferner aus Isobutyliden- bzw. Acetophenonyliden-cyan-essigester durch Anlagerung von Natrium-acetessigester und nachfolgende Alkoholabspaltung der 1-Methyl-1-äthyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (VII)

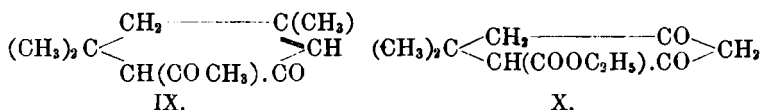
¹⁾ Vergl. B. 38, 979 [1905].

und der 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäure-ester (VIII) darstellbar.



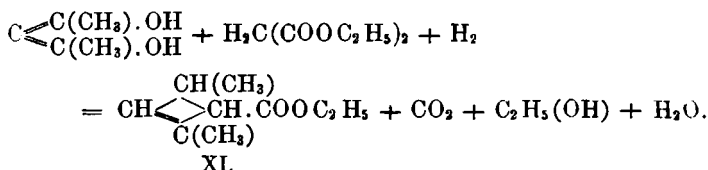
Die Bildung dieser Stoffe ist deshalb von Interesse, weil Isopropyliden-cyan-essigester nicht analog reagiert.

Relativ schwierig erfolgte die Vereinigung von Mesityloxyd und Acetyl-aceton zum 1.1.3-Trimethyl-5-keto-6-acetyl cyclohexen (IX). Die hierin zum Ausdruck gebrachte Gruppierung von Carbonyl und Acetyl wird durch die Bildung eines Pyrazols gefordert. Noch



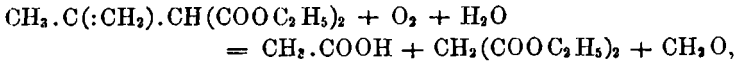
erheblicheren Widerstand setzte der Dimethyl-acrylester einer Vereinigung mit Acetessigester entgegen¹⁾. Erhalten wurde der 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (X).

Was die unter 2 genannten erfolglosen Kombinationen angeht, so möchte sich bei entsprechender Variation der Umsetzungsbedingungen schließlich doch ein positives Ergebnis erzielen lassen. Immerhin ist die außerordentlich geringe Neigung des Acetylacetons zur Anlagerung an Verbindungen II bemerkenswert und gleichzeitig bedauerlich, weil andernfalls Systeme zu erwarten wären, welche z. T. Überführung in bicyclische Stoffe mit der Isopropylidengruppe als Brücke gestatten möchten. Speziell bei der Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Acetylaceton war auf ein derartiges Produkt zu hoffen. Trotz Anwendung von Druck konnten die Komponenten indes nicht im gewünschten Sinne vereinigt werden. Erhalten wurde vielmehr, und zwar in geringer Ausbeute, ein Öl, das wahrscheinlich 2.4-Dimethyl-cyclobuten-1-carbonsäureester (XI) ist. Die Entstehung dieser Substanz wäre im Sinne des folgenden Schemas denkbar:



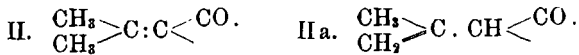
¹⁾ D. Vorländer, A. 294, 301 [1897], vermochte keine Vereinigung zu erzielen.

Als Lieferant für den benötigten Wasserstoff kommt Isopropyliden-malonester in Betracht, welcher unter der oxydierenden Wirkung des Alkoholats gemäß:



Abspaltung von Methylen als Formaldehyd erfahren mag.

Diese Annahme führte zur Untersuchung darüber, ob die Verbindungen II Neigung zum Übergang in die Nebenform IIa aufweisen.



Das bei der Ozonspaltung von Isopropyliden-malonester, -acetessigester, -cyan-essigester und Dimethyl-acrylsäureester gewonnene Resultat hat nun zwar keinen Anhalt für Symbol IIa¹⁾ zu gewinnen erlaubt. Trotzdem dürfte die gelegentliche Ausbildung dieser Struktur nicht abzuweisen sein. Hierauf deutet z. B. eine deutliche Eisenchloridreaktion beim Isopropyliden-acetessigester, noch mehr aber eine solche beim Isopropyliden-cyan-essigester, der sich auch sonst anomal verhält. Hingegen zeigen weder Isobutyliden- noch Acetophenonyliden-cyan-essigester Eisenchloridfärbung, was ihren sonstigen Eigenschaften durchaus entspricht. Weiterhin ist Übergang von Dimethylacrylester in Buttersäure beobachtet worden²⁾, was nur durch Symbol IIa plausibel zu machen ist. Jedenfalls darf behauptet werden, daß die Nebenform IIa bei der Reaktion der Isopropyliden-Verbindungen eine Rolle spielt.

Das folgt insbesondere auch aus dem Ergebnis der Kombinationen Isopropyliden-malonester und -acetessigester mit Cyan-essigsäureäthylester, sowie Isopropyliden-cyan-essigsäureäthylester mit Malonester, Acetessigester und Cyan-essigester. In allen 5 Fällen entstand in Alkohol oder Äther unter Benutzung der entsprechenden Natrium-diacylmethane ein und dasselbe Produkt, eine bei 135° schmelzende Verbindung, die auch aus Isopropyliden-cyan-essigsäureäthylester durch Alkoholat erzeugt wurde.

Dieser Befund zeigte zunächst, daß bei den beiden erstgenannten Kombinationen Bildung von Isopropyliden-cyan-essigester stattgefunden haben mußte, was nur durch Verdrängung des Malonester- bzw. Acetessigester-Restes möglich war. Der Eintritt dieses Prozesses

¹⁾ Auch Mesityloxyd lieferte lediglich normale Spaltstücke; C. Harries und Türk, B. 38, 1630 [1905]. Auffällig ist der Widerstand von Isopropyliden-malonester, -acetessigester und -cyan-essigester gegen die Ozonaufnahme. Relativ glatt addierte Dimethyl-acrylsäureester.

²⁾ Vergl. Experimentelles, H. 2.

ließ sich tatsächlich experimentell feststellen. Außerdem konnte ermittelt werden, daß eine solche Substitution auch sonst stattfinden kann. Wenigstens gelang Überführung von Benzal-malonester in α -Cyan-zimtsäureester durch Umsetzung mit Cyan-essigester ohne Schwierigkeit.

Weiterhin bewies das obige Ergebnis, daß Isopropyliden-cyan-essigester die Natriumverbindungen der angewandten Diacyl-methane nicht addierte¹⁾. Diese wirkten vielmehr wie Alkoholat. Da sowohl Isobutyliden- als auch Acetophenonyliden-cyan-essigester Natrium-acet-essigester leicht anlagern, kann die andersartige Wirkung beim Isopropyliden-Derivat nicht durch sterische Hemmungen erklärt werden. Vielmehr liegt Annahme des gemäß IIa gebauten Komplexes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ näher.

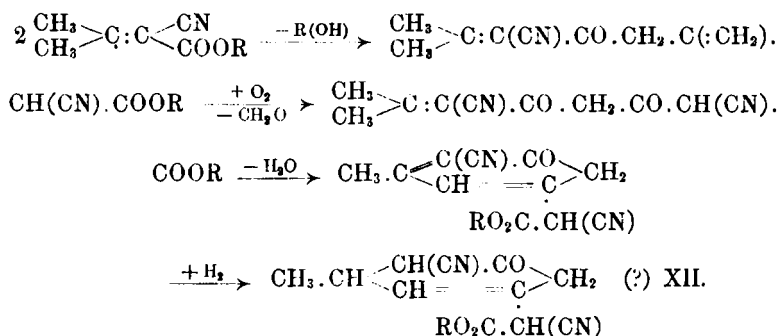
Umsetzung von Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester mit Natrium-acetessigester und ebenso die von Isopropyliden-acet-essigester mit Natrium-cyan-essigsäure-methylester führten in glatter Reaktion zu einer bei 178° schmelzenden Verbindung, welche auch durch Behandlung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylesters mit Alkoholat erhalten wurde. Also auch in diesem Falle war keine Addition eingetreten.

Die Verbindungen vom Schmp. 135° bzw. 178° glichen sich äußerlich und in ihrem Verhalten durchaus. Sie wiesen die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ auf, unterschieden sich also um CH_2 , so daß es sich um den Äthyl- bzw. Methylester desselben Grundkörpers handeln mußte. Bei der Bildung dieser Stoffe sind zwei Moleküle Isopropyliden-Derivat beteiligt. Ihre Kombination kann zunächst nur durch Alkoholabspaltung erfolgt sein, was Stoffe mit den Formeln $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ ergeben würde. Aus diesen ist noch ein Kohlenstoffatom ausgetreten, was sehr wahrscheinlich durch Abspaltung von Methylen erfolgt ist. Dieser Prozeß kann nicht einfache Hydrolyse sein, denn alsdann käme man zu Verbindungen $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus denen die tatsächlich

¹⁾ Nach E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281, C. 1905, II, 726, kondensiert sich Aceton mit Cyan-essigsäure unter dem Einfluß von cyan-essigsäurem Äthylamin zu $(\text{CH}_2)_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, was Anlagerung von Cyan-essigsäure an Isopropyliden-cyan-essigsäure voraussetzt. Da auch Cyan-essigester durch Diäthylamin mit Isopropyliden-cyan-essigester vereinigt wird (G. Koppa, B. 83, 3530 [1900]), so folgt, daß sich der Isopropyliden-cyan-essigsäurerest bei diesen Reaktionen in einem anderen Strukturzustande befinden muß als bei der oben angedeuteten Umsetzung.

erhältlichen Stoffe nicht abgeleitet werden können. Das Methylen muß vielmehr oxydativ als Formaldehyd herausgenommen sein, was Substanzen mit Carbonyl und reaktionsfähigem Methyl in 1.6-Stellung liefert, so daß Gelegenheit zur Ringbildung unter Abspaltung von Wasser gegeben ist. Die derart entstehenden cyclischen Verbindungen $C_{13}H_{12}O_3N_2$ und $C_{12}H_{10}O_3N_2$ liefern dann endlich durch Aufnahme von 2H (geliefert durch den abgespaltenen Formaldehyd) die Reaktionsprodukte $C_{13}H_{14}O_3N_2$ bezw. $C_{12}H_{12}O_3N_2$.

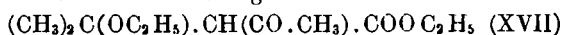
Wenngleich die eben skizzierten Vorgänge etwas kompliziert erscheinen mögen, sind sie doch die einzigen, welche die Natur der erhaltenen Stoffe einigermaßen klarlegen. Die formale Durchführung der einzelnen Reaktionsphasen führt zu einer größeren Anzahl von Strukturmöglichkeiten, die aber alle das Gemeinsame haben, daß sie die betreffenden Produkte als hydrierte Cyan-phenole erscheinen lassen, was auch ihrem Verhalten am besten entspricht. Der Deutlichkeit wegen sei eines der möglichen Schemata angeführt:



Obwohl die Formel XII keineswegs sicher ist, erklärt sie doch die sauren Eigenschaften (Löslichkeit in Soda), die Eisenchloridreaktion (erst grün, dann rot), die Reaktionsfähigkeit mit Phenylhydrazin, leichte Abspaltbarkeit von Blausäure usw. Als Verseifungsprodukt wäre ein Cyclohexanon-Derivat zu erwarten. Bisher hat sich das infolge der geringen Ausbeuten und Nebenreaktionen noch nicht exakt feststellen lassen. Es ist überhaupt noch manches in der Natur der in Rede stehenden Substanzen aufzuklären.

Auch bei der Umsetzung von Mesityloxyd mit Cyan-essig-estern traten Komplikationen auf. Allerdings war hier die erwartete normale Anlagerungsreaktion wenigstens zum Teil zu erzielen. Sie führte mit Cyan-essigsäure-methylester zum α -Cyan- β,β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-methylester (XIII). Nebenher ist vielleicht auch das

einem Diacyl-methan liefert bekanntlich neben $R \cdot CH : C(ac)_2$ auch die Verbindungen $R \cdot CH[CH(ac)_2]_2$. Analoges ist bei Ersatz der Aldehyde durch Aceton (andere Ketone sind kaum untersucht) nur in sehr geringem Maße der Fall¹⁾. Zwecks Gewinnung von Verbindungen $R R' C[CH(ac)_2]_2$ müssen deshalb im allgemeinen andere Wege eingeschlagen werden. Außer der Anlagerung von Diacyl-methan an die entsprechende Verbindung vom Typ II scheint noch eine Umsetzung von Chlor-acetol $(CH_3)_2 CCl_2$ mit den Natrium-diacylmethanen möglich. Freilich sind auf dieser Basis angestellte Versuche zur Gewinnung des Isopropyliden-di-malonesters gescheitert²⁾. Eigene Versuche haben zu keinem besseren Ergebnis geführt. Auch mit Natrium-cyanessigester konnte keine Reaktion erhalten werden. Wohl aber gelang es, Chloracetol mit Natrium-acetessigester zu kombinieren. Hierbei entstand, allerdings neben sehr viel Harz, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz vom Schmp. 61° , die ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung zufolge wohl nur [Äthoxy-isopropyl]-acetessigester (XVII) sein kann³⁾. Die Umsetzung ist also auch in diesem Fall nicht in der gewünschten Weise erfolgt.



Hinsichtlich der Bildung der Produkte II ist zu bemerken, daß sie nur unter dem Zwange von Kondensationsmitteln erfolgt. Als solche sind benutzt Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Chlorzink (Isopropyliden-malonester⁴⁾), Chlorwasserstoff (Isopropyliden-acetessigester⁵⁾) und Diäthylamin (Isopropyliden-cyan-essigester⁶⁾). Weiter-

¹⁾ Vergl. W. Trevor Lawrence, P. Ch. S. 15, 62; C. 1899, I, 921 für Bildung von Isopropyliden-dimalonester und G. Komppa, B. 33, 3530 [1900] für die von Isopropyliden-dicyanessigester.

²⁾ K. Auwers, B. 28, 1130 [1895].

³⁾ G. Merling und R. Welde, A. 366, 135 f. [1909], beschreiben den Äthoxyisopropyl-acetessigester als unbeständiges Öl. Die Art der Entstehung ihrer Verbindung durch Addition von Alkoholat an Isopropyliden-acetessigester in Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlensäure läßt aber den Schluß zu, daß es sich um ein andersartig gebautes Produkt handelt. Ob die Anlagerung des Äthylats an die Doppelbindung des Esters so leicht erfolgt, wie aus dem Verlauf der Reaktion geschlossen werden müßte, erscheint nämlich im Hinblick auf die relative Beständigkeit des Esters gegen Ozon (vergl. Experimentelles B, 1) immerhin fraglich.

⁴⁾ A. Meyenberg, B. 28, 785 [1895]; W. Trevor Lawrence, P. Ch. S. 15, 62; C. 1899, I, 921; A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch, J. pr. [2] 75, 498 [1907].

⁵⁾ H. Pauly, B. 30, 481 [1897]; D. R.-P. 148080; G. Merling und R. Welde, A. 366, 141 [1909].

⁶⁾ G. Komppa, B. 33, 3530 [1900].

hin sind Salze des Ammoniums und der primären und sekundären Basen empfohlen¹⁾. Da die Ausbeuten an den Kondensationsprodukten des Acetons mit Diacyl-methanen zum Teil sehr zu wünschen übrig lassen, sind Versuche mit anderen Kondensationsmitteln angestellt, als bisher für die betreffende Kombination benutzt sind. Dabei hat sich aber gezeigt, daß jede Reaktion im allgemeinen nur unter dem Einfluß eines bestimmten Kondensationsmittels statthat. So versagten bei der Darstellung von Isopropyliden-malonester außer Essigsäureanhydrid und Chlorzink Methylamin-, Anilin- und Piperidin-chlorhydrat, sowie Chlorzink-Anilin völlig. Bei der Gewinnung von Isopropyliden-acetessigester konnte Chlorwasserstoff ebenfalls nicht substituiert werden. So wurde die Reaktion wohl auch durch konzentrierte Schwefelsäure herbeigeführt, aber sie war von Nebenreaktionen derart begleitet, daß kein Isopropyliden-Derivat erhalten wurde. Ursache für die günstige Wirkung allein des Chlorwasserstoffes²⁾ ist dessen Schutzwirkung, welche er durch Anlagerung an gebildeten Isopropylidenester ausübt. Aus diesem Grunde versagte auch Essigsäureanhydrid mit und ohne Chlorzink; ferner erwiesen sich Anilin-chlorhydrat und Chlorzink-Anilin als unbrauchbar. Hingegen sind bei der Darstellung von Isopropyliden-cyan-essigester Methylamin-chlorhydrat und noch mehr Chlorzink-Anilin dem Diäthylamin weit überlegen. Auffallend ist aber wieder das völlige Versagen von Piperidin-chlorhydrat, obwohl dieses nach E. Knoevenagel Aceton und Cyan-essigsäure zu Isopropyliden-cyan-essigsäure vereinigen soll, was uns allerdings nicht gelang. Chlorzink-Anilin erwies sich auch brauchbar zur Kondensation von Methyläthylketon und Acetophenon mit Cyan-essigester. Weniger günstig verlief ein Ansatz mit Diäthylketon.

Zur Durchführung der vorliegenden Arbeit sind zum Teil Mittel der Albrecht-Stiftung an der Universität Leipzig benutzt worden, für deren Gewährung auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Experimentelles.

A. Versuche mit Isopropyliden-malonester.

1. Darstellung von Isopropyliden-malonester.

Zwecks Darstellung des Esters wurden in Anlehnung an die Vorschrift von A. Meyenberg³⁾ 250 g Malonester, 90 g Aceton, 160 g Essigsäureanhydrid und 25—30 g Chlorzink (frisch geschmolzen)

¹⁾ E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281; C. 1905, II, 726.

²⁾ Vielleicht ist Bromwasserstoff allein oder in Mischung mit Chlorwasserstoff brauchbar.

³⁾ B. 28, 785 [1895].

18—20 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden etwa 120 g Isopropyliden-Verbindung (Sdp. 110—112°, 10 mm) erhalten, was 39 % der Theorie entspricht. Der wiedergewonnene Malonester wurde zu neuem Ansatz benutzt und konnte fast völlig umgewandelt werden. Die Anwendung von Druck, wodurch A. Koetz, A. Kempe und J. Sielisch¹⁾ die von A. Meyenberg ermittelte Ausbeute von 22 % auf 40 % steigern konnten, erwies sich als unnötig.

Versuche mit anderen Kondensationsmitteln hatten ein negatives Ergebnis.

Über die Eigenschaften des Esters sei in Ergänzung früherer Angaben Folgendes mitgeteilt:

Bei Behandlung mit Ozon (7%, 3 l in 1 Stunde) in Tetrachlorkohlenstoff bei —15° erfolgte von Anfang an nur sehr unvollständige Anlagerung. Nach 5 Stunden war noch fast aller Ester erhalten. Das nach dem Abblasen des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Öl löste sich nur zum geringen Teil beim Stehen mit Wasser. In der wäßrigen Zersetzungsflüssigkeit fanden sich Aceton (Proben mit Nitroprussidnatrium und alkalischer Jodlösung positiv), sowie wahrscheinlich Mesoxalester (Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, keine Rötung fuchsinschwefliger Säure und keine Reduktion Fehling'scher Lösung). Formaldehyd war nicht vorhanden. Das rückständige Öl enthielt keinen Acetmalonester und stellte reinen Isopropyliden-malonester dar. Es sind also nur die normalen Spaltprodukte nachweisbar gewesen.

Mit Anilin reagierte Isopropyliden-malonester erst beim längeren Erhitzen. Erhalten wurde Malonsäure-dianilid, $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Weiße Nadelchen, Schmp. 226°²⁾.

0.1230 g Sbst.: 0.3188 g CO_2 , 0.0642 g H_2O . — 0.1205 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.02.
Gef. » 70.68, » 5.79, » 11.15.

2. Isopropyliden-malonester und Acetessigester.

Ein Gemisch von 2 Mol. Natrium-acetessigester und 1 Mol. Isopropyliden-malonester in absolutem Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, reagierte beim Erhitzen unter Druck (etwa 600 mm Hg) unter Gelb- bis Braunfärbung und Abscheidung von Salzen. Nach etwa 20 Stunden wurde mit Wasser versetzt und direkt ausgeäthert (A). Die wäßrige Flüssigkeit wurde dann angesäuert und das ab-

¹⁾ J. pr. [2] 75, 498 [1907].

²⁾ Beilstein, II, 412, II², 210.

geschiedene Öl ebenfalls mit Äther aufgenommen (B)¹⁾. Ätherauszug A enthielt nur geringe Mengen Isopropyliden-Verbindung. B hingegen lieferte einen dickflüssigen, braunroten Rückstand. Beim Versuch, ihn zu destillieren, erfolgte bei etwa 180° unter 10 mm Druck eine lebhaft Alkoholabspaltung, worauf ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von großer Zähigkeit überging. Dieses Produkt wurde nochmals destilliert und zeigte ohne begleitende Zersetzungerscheinungen den Sdp. 190—195° bei 10 mm.

Die Reaktionskomponenten waren auch in Abwesenheit von Alkohol unter Benutzung von Äther als Verdünnungsmittel zu vereinigen. Hingegen scheint Diäthylamin die alkoholische Mischung von Isopropyliden-malonester und Acetessigester nicht zu verändern.

Das dicke braunrote Öl wurde nicht analysiert, da seine Reinheit nicht genügte. Es gab eine starke Rotfärbung mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit Baryt entstand in guter Ausbeute Dimethyl-hydroresorcin vom Schmp. 150°. Die Identität wurde durch Mischprobe festgestellt. Danach dürfte das Öl α -Acetyl- β , β -dimethylpropan-tricarbonsäureester sein (Formel III).

Das destillierte gelbe Öl erwies sich als 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-cyclohexan-2.6-dicarbonsäureester (Formel IV).

0.2165 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.1440 g H₂O. — 0.2860 g Sbst.: 0.6145 g CO₂, 0.1850 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₆. Ber. C 59.15, H 7.04.
Gef. » 58.70, 58.59, » 7.39, 7.18.

Die Substanz IV gab bei der Verseifung mit Baryt ebenfalls Dimethyl-hydroresorcin. Mit Eisenchlorid lieferte sie nur in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Rötung. Dies Verhalten entspricht dem des Dimethyl-hydroresorcins und deutet auf geringe Neigung zur Enolisation²⁾.

Bei Versuchen zur Gewinnung von Derivaten erwies sich III reaktionsfähiger als IV. Mit Phenylhydrazin reagierten beide; hingegen konnten mittels Semicarbazids oder Hydroxylamins nur mit III Produkte gewonnen werden, welche aber denen der Substanz IV insofern entsprechen, als jedesmal Übergang von III in IV erfolgt ist.

a) Einwirkung von Phenylhydrazin. Eine Mischung von III oder IV mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin (> 2 Mol) in Eisessig blieb

¹⁾ In dieser Art ist auch bei anderen Versuchen verfahren worden. Die Ätherauszüge A und B sind im Folgenden als »alkalischer« und »saurer« bezeichnet.

²⁾ Vergl. hierzu die Ausführungen von G. Merling, B. 38, 979 f. [1905], über die Konstitution der Cyclohexenole.

2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein rotes Öl ab, das isoliert, mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol aufgenommen wurde. Eingießen dieser Lösung in viel kaltes Wasser lieferte eine scharlachrote Trübung, die sich sehr allmählich in Form eines lockeren Pulvers absetzte. Nach dem Waschen und Trocknen konnte dieses durch Behandlung mit Äther von einem roten Begleiter befreit werden.

Das schließlich erhaltliche Produkt war nur noch schwach gelblich und zeigte den Schmp. 183—184°. Löslich in Alkohol. Die Lösung zeigte kaum Färbung mit Eisenchlorid. Hingegen gab die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur Eisenchlorid prachtvolle Blaufärbung. Die Substanz ist als das Monophenylhydrazon der Verbindung IV anzusprechen. Der rote Begleiter ist vielleicht das Bisphenylhydrazon.

0.1240 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 9.3 ccm N (25°, 758 mm). — 0.1200 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₀H₂₆O₅N₂. Ber. C 64.17, H 6.95, N 7.48.

Gef. » 63.89, » 7.29, » 7.88, 7.87.

b) Einwirkung von Semicarbazid. Eine Umsetzung des destillierten Öles IV gelang auch bei Anwendung überschüssigen Semicarbazidacetats in monatelanger Versuchsdauer nicht. Hingegen gaben Ansätze mit dem Produkt III schon nach kurzem Stehen der alkoholisch-wäßrigen Versuchslösung Abscheidungen von weißen Kristallen. Diese wurden abgesaugt und mit heißem Alkohol behandelt, wobei ein bei 248° schmelzendes Produkt ungelöst blieb. Aus dem Alkohol resultierten beim Verdünnen mit Wasser feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 216°. Beide Stoffe zeigten keine Eisenchloridreaktion. Sie erwiesen sich als Di-semicarbazon (Substanz vom Schmp. 216°) bzw. als Di-semicarbazid-di-semicarbazon (Substanz vom Schmp. 248°) der Verbindung IV.

Substanz vom Schmp. 216°.

0.1056 g Sbst.: 0.1845 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 0.1998 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 25.0 ccm N (26°, 746 mm).

C₁₆H₂₆O₆N₆. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.10.

Gef. » 47.65, 48.22, » 6.96, 6.69, » 20.90.

Substanz vom Schmp. 248°.

0.0925 g Sbst.: 0.1235 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 0.1872 g CO₂, 0.0519 g H₂O — 0.0728 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₄H₂₄O₆N₁₂. Ber. C 36.84, H 5.26, N 36.84.

Gef. » 36.41, 36.68, » 5.44, 5.65, » 36.85.

c) Einwirkung von Hydroxylamin. Während das Öl IV sich in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin nicht vereinigen ließ, hinterblieb beim Eindunsten der Ansätze mit dem Stoff

III ein Rückstand, der beim monatelangen Stehen fest wurde. Nach Waschen mit Wasser und Abpressen auf Ton wurde mit verdünnter Natronlauge extrahiert und nach Filtration mit Säure gefällt. Es fielen schwach orange gefärbte Kryställchen, die bei 195° schmolzen (Zersetzung) und mit Eisenchlorid in Alkohol Dunkelfärbung gaben. Das Natriumsalz des Stoffes war gelb. Es handelte sich um das Bis-isoxazolone der Substanz IV. Die Verbindung ist ein Beispiel einer interessanten Ringverknüpfung.

0.1025 g Sbst.: 0.2015 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 743 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂. Ber. C 54.05, H 4.51, N 12.61.

Gef. » 53.61, » 4.71, » 12.86.

Versuche zur Reduktion des Stoffes IV sind noch nicht abgeschlossen.

3. Isopropyliden-malonester und Cyan-aceton.

10 g Isopropyliden-malonester wurden mit 8.3 g α -Methyl-isoxazol¹⁾ und einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 75 ccm absolutem Alkohol nach Zugabe von etwas Äther etwa 16 Stunden auf 60° erhitzt, wobei ein Druck von 600 mm Hg erzielt wurde. Unter Gelbbraunfärbung und Abscheiden einer Gallerte trat Reaktion ein. Die alkalische Ausschüttelung lieferte nur etwas Isopropyliden-malonester, der saure Ätherauszug hingegen enthielt ein, allerdings schwierig, bei 190—200° (18 mm) unter vorheriger Alkoholabspaltung destillierendes Öl von sehr dickflüssiger Beschaffenheit. Verseifung dieses Produktes mit Baryt führte zu Dimethyl-hydroresorcin. Eisenchlorid bewirkte Rotfärbung. Es lag 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester vor (Formel VI), der aus γ -Acetyl- γ -cyan- β , β -dimethyl-propan- α , α -dicarbonsäureester (Formel V) durch Alkoholabspaltung entstanden sein dürfte. Derivate der Verbindung sind noch nicht dargestellt.

0.1520 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1710 g Sbst.: 9.1 ccm N (18.5°, 749 mm).

C₁₂H₁₅O₄N. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 61.81, » 6.62, » 5.92, 6.01.

4. Isopropyliden-malonester und Acetyl-aceton.

Versuche zur Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Natrium-acetylaceton in Äther unter Druck scheiterten. Auch beim Ar-

¹⁾ Über die Beziehungen zwischen α -Methyl-isoxazol und Cyan-aceton vergl. L. Claisen, B. 42, 59 [1909].

beiten in absolutem Alkohol gelang trotz mehrtägigen Erhitzens unter Druck die Herbeiführung der beabsichtigten Reaktion nicht. Es wurde indes beim Aufarbeiten der alkalischen Ätherausschüttelung in geringer Menge ein bei 103—105° (18 mm) siedendes, stark lichtbrechendes Öl von eigenartig süßlichem Geruch erhalten. Es war unlöslich in Natronlauge, zeigte ganz schwache Eisenchloridreaktion, besaß keinerlei Ketoneigenschaften, entfärbte Permanganat und reagierte mit Brom. Es dürfte sich um den 2.4-Dimethyl-cyclobuten-1-carbonsäureester (Formel XI) handeln. Die Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Ansätze.

0.2475 g Sbst.: 0.6365 g CO₂, 0.2150 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.1480 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 70.14, 70.67, 70.06, 69.63, » 9.65, 9.76, 9.85, 9.46.

Bromierung des Esters in Alkohol lieferte einen Monobromester, C₉H₁₃O₂Br, der sehr wahrscheinlich Brom in 1-Stellung enthält. Sdp. >140° (10 mm) unter teilweiser Zersetzung.

0.1360 g Sbst.: 0.1110 g AgBr. — 0.1270 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

C₉H₁₃O₂Br. Ber. Br 34.33. Gef. Br 34.73, 32.16.

Verseifen des Esters XI mit Baryt lieferte die Säure C₇H₁₀O₂, welche aus Äther in Form von bei 94° schmelzenden Krystallen erschien. Sie war schwer löslich in Wasser, entfärbte Permanganat und reagierte mit Brom.

0.2020 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.1605 g H₂O. — 0.1898 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.67, H 7.94.
Gef. » 67.10, 67.32, » 8.82, 8.66.

5. Isopropyliden-malonester und Cyan-essigsäure-äthylester.

Eine Vereinigung von Isopropyliden-malonester und Natrium-cyanessigester zum α-Cyan-β,β dimethyl-propan-tricarbonsäureester, C₂H₅ OOC.(CN)HC.C(CH₃).CH(COO C₂H₅)₂, gelang nicht. Im alkalischen Ätherauszug fand sich meist nichts vor. Aus der sauren Ausschüttelung hingegen konnte durch Vakuumdestillation stets Malonester erhalten werden. Im Kolben blieb eine nicht destillierbare Masse. Sie erstarrte bald und ließ sich durch Lösen in Alkohol und Eintragen in Wasser reinigen.

Es handelte sich um das Produkt vom Schmp. 135°, das auch durch Einwirkung von Alkoholat auf Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester gewonnen wird. Vergl. C. 1.

Um über die beobachtete Verdrängung eines Diacyl-methans durch ein anderes weitere Aufklärung zu erlangen, wurden

Benzal-malonester und Cyan-essigester

mit einander kombiniert. Während in Gegenwart von Äthylat scheinbar lediglich normale Addition erfolgt, konnte der beabsichtigte Effekt unter dem Einfluß von Diäthylamin ($\frac{1}{20}$ Mol) in Alkohol bei Zimmertemperatur leicht erreicht werden. Der betreffende Ansatz zeigte beim Stehen eine zunehmende Verdickung. Beim Aufarbeiten am vierten Tage lieferte er bei 10 mm Druck bis etwa 90° einen Vorlauf. Alsdann stieg das Thermometer schnell, worauf zwischen 180—190° eine ziemliche Menge Öl überging, das bald Krystalle abzusetzen begann und schließlich fast völlig erstarrte. Außerdem wurde noch ein von 220—225° destillierender Anteil aufgefangen, der auch beim Abkühlen nicht fest wurde.

Die erstarrte Fraktion 180—190° wurde abgepreßt und die erhaltenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Sie hatten den Schmp. 51° und erwiesen sich mit einem nach J. T. Carrick¹⁾ dargestellten Präparat von α -Cyan-zimtsäureester identisch.

Das außerdem erhaltene, hochsiedende Öl scheint das normale Additionsprodukt zu sein. Es wurde nicht näher untersucht.

Bemerkt sei schließlich, daß sich Isopropyliden-malonester und Cyan-essigester auch durch Diäthylamin unter verschiedenen Bedingungen nicht vereinigen ließen. Auch die Substanz vom Schmp. 135° wurde bei diesen Versuchen nicht erhalten.

B. Versuche mit Isopropyliden-acetessigester.

1. Darstellung des Isopropyliden-acetessigesters.

Zur Gewinnung des Isopropyliden-acetessigesters wurde nach der von H. Pauly²⁾ gegebenen Vorschrift verfahren.

Als zweckmäßig wurde indes empfunden, das von Pauly wie auch von Merling und Welde zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Isopropyliden-acetessigester-Hydrochlorid benutzte Chinolin durch Diäthylanilin³⁾ zu ersetzen. Denn alsdann wurde die lästige Abscheidung eines auch in der Hitze festen Salzes vermieden. Die Ausbeute wurde hierdurch nicht beeinflusst. Versuche mit anderen Kondensationsmitteln scheiterten.

Der frisch destillierte Ester zeigte stets eine schwache Rotfärbung mit Eisenchlorid. Ozon spaltete nur schwierig. Als Spaltstücke

¹⁾ J. pr. [2] 45, 501 [1892].

²⁾ B. 30, 481 [1897]. Der von G. Merling und R. Welde, A. 366, 131 [1909] empfohlene Ansatz kommt nur für technische Zwecke in Betracht.

³⁾ Vergl. hierzu M. Weinig, A. 280, 253 [1894].

waren Aceton und Diketobuttersäureester¹⁾ nachweisbar. Formaldehyd und Acetyl-acetessigester, die Zerfallsprodukte eines gemäß $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gebauten Esters, fehlten.

2. Isopropyliden-acetessigester und Malonester.

Die Reaktion verlief in genau der gleichen Weise wie für die Kombination Isopropyliden-malonester und Acetessigester (A, 2) beschrieben ist. Auch hier war eine Vereinigung der Komponenten durch Diäthylamin nicht zu erreichen.

3. Isopropyliden-acetessigester und Cyan-aceton.

Es trat keine Reaktion ein.

4. Isopropyliden-acetessigester und Acetyl-aceton.

Trotz langer Versuchsdauer und Anwendung von Drucken über eine Atmosphäre war weder in Alkohol noch in Äther Umsetzung zu erzwingen.

5. Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigsäureester.

Die Reaktion zwischen Isopropyliden-acetessigester und Cyan-essigsäure-äthylester führte in Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat lediglich zum Produkt vom Schmp. 135° (vergl. C, 1). Mit Cyan-essigsäure-methylester entstand die bei 178° schmelzende Verbindung, welche aus Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester durch Alkoholat erzeugt wird (vergl. D, 1). Die sauren Ätherausschüttelungen enthielten reichliche Mengen abgespaltenen Acetessigesters. Eine Zusammenlagerung der Komponenten durch Diäthylamin gelang nicht.

C. Versuche mit Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester.

1. Darstellung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylesters.

G. Komppa²⁾ vermochte Aceton und Cyan-essigsäure-äthylester mittels Diäthylamins nur zu etwa 8% zum Isopropylidenderivat umzusetzen. Unter Benutzung von Methylamin-chlorhydrat ($\frac{1}{5}$ Mol) stieg die Ausbeute auf etwa 25%. Chlorzink-Anilin ($\frac{1}{5}$ Mol) erhöhte sie sogar auf über 40%. Zur Herbeiführung der Reaktion im angegebenen Umfang genügte etwa 8-stündiges Kochen der Reaktionsmischung auf dem Wasserbad. Das Aceton wurde hierbei im Überschuß (2—3 Mol) angewandt. Der beim Aufarbeiten wieder-

¹⁾ Vergl. über den Nachweis J. Scheiber und P. Herold, A. 405, 323 [1914].

²⁾ B. 33, 3530 [1900].

gewonnene Cyanessigeste eignete sich zu einer neuen Kondensation. Über den Arbeitsmodus vergl. D, 1. Piperidin-chlorhydrat bewirkte keine Reaktion.

Über die Eigenschaften des Esters ist noch wenig bekannt. Komppa stellte Indifferenz gegen Brom und Oxydierbarkeit durch Permanganat fest. Versuche zur Überführung in Dimethyl-acrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{COOH}$, gelangen nicht.

Mit Eisenchlorid gaben alkoholische Lösungen des Esters eine dunkelgrüne Färbung. Obwohl dies auf Fähigkeit zur Ausbildung des Komplexes $\text{CH}_3.\text{C}:(\text{CH}_2).\text{CH}(\text{CN}).\text{COOC}_2\text{H}_5^1)$ hindeutet, konnten bei der unter analogen Bedingungen wie beim Isopropyliden-malonester ausgeführten Ozonspaltung weder Formaldehyd noch Acetylcyanessigeste aufgefunden werden. Sicher gelang hingegen der Nachweis von Aceton. Außerdem war eine Substanz entstanden, welche Fehling'sche Lösung nicht reduzierte, mit fuchsinschwelliger Säure keine Rötung gab und ammoniakalische Silberlösung sofort schon in der Kälte zersetzte. Es dürfte sich um das Halbnitril des Mesoxal-esters, $\text{CN}.\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$, handeln. Bemerkenswert sei, daß die Anlagerung des Ozons nur sehr langsam erfolgte. Kochen des Esters mit Baryt lieferte Malonsäure, deren Bariumsalz isoliert wurde. Zur Analyse wurde es entwässert.

0.1615 g Stbst.: 0.1475 g BaSO_4 . — 0.1512 g Stbst.: 0.1372 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 57.32. Gef. Ba 53.70, 53.36.

Beim Zerlegen des Salzes mit Säure wurde Malonsäure erhalten, Schmp. 132°.

0.1995 g Stbst.: 0.2515 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 34.61, H 3.85.

Gef. » 34.37, » 4.17.

Anilin war mit dem Ester auch beim Erhitzen auf 140° nicht umzusetzen.

Zwecks eventueller Gewinnung von Isopropyliden-cyan-essigsäure (Schmp. 128° nach E. Knoevenagel)²⁾ wurde die Umsetzung mit Kaliumalkoholat³⁾ ausgeführt.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Esters (1 Mol) mit dem Alkoholat (2—3 Mol) erfolgte unter Gelbfärbung und Erwärmung Reaktion. Nach mehrstündigem Stehen wurde in viel Wasser eingegossen, dem eine genügende Menge Schwefelsäure zugesetzt war. Es erfolgte Abscheidung einer in glänzenden Blättchen erscheinenden Substanz, die durch Lösen in Alkohol und Verdünnen dieser Lösung mit Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp. 135° unter Zersetzung.

¹⁾ Vielleicht auch auf Bildung von $\text{CH}_3.\text{C}:(\text{CH}_2).\text{C}:(\text{C}:\text{NH}).\text{COOR}?$

²⁾ D. R.-P. 162281; C. 1905, II, 726.

³⁾ Natriumalkoholat wirkte analog.

Es handelte sich um den schon unter A, 5 und B, 5 erwähnten Stoff $C_{13}H_{14}O_3N_2$; es war also weder Isopropyliden-cyan-essigsäure noch Dimethyl-acrylsäure entstanden.

0.1955 g Sbst.: 0.4525 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1695 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.0920 g H_2O . — 0.1125 g Sbst.: 0.2620 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 0.3033 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1415 g Sbst.: 14.5 ccm N (14.5°, 751 mm). — 0.1400 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 745 mm). — 0.1165 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1645 g Sbst.: 17.5 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 63.41, H 5.69,
Gef. ¹⁾ • 63.12, 63.71, 63.51, 63.24, » 6.13, 6.03, 6.23, 6.05,
Ber. N 11.38.
» » 11.82, 11.36, 11.76, 11.79.

Molekulargewichtsbestimmung. Eisessig = 21.1 g, K = 39, kryoskopisch. 0.1454 g Sbst.: $\Delta_1 = 0.108^\circ$. — 0.2203 g Sbst.: $\Delta_{II} = 0.167^\circ$.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. M 246. Gef. M 244, 247.

Die Substanz erwies sich als leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Sie zersetzte Alkalicarbonat unter Bildung einer gelben Lösung, aus der sie durch Mineralsäure wieder abgeschieden werden konnte. Mit alkoholischem Eisenchlorid trat erst grüne, dann rote Färbung ein. Beim Schmelzen bildete sich ein intensiv rot gefärbtes Harz unter Aufschäumen. Beim Aufbewahren wurde langsam Blausäure abgespalten. Hierbei ging die anfangs rein weiße Farbe der Präparate in gelb über. Mit Phenylhydrazin erfolgte zwar Umsetzung; die entstandene Verbindung blieb aber unter den mannigfachsten Bedingungen amorph und verharzte sofort beim Zusammenbringen mit Alkohol oder Äther; auch durch Umfällen der Lösung in Eisessig war keine Reinigung möglich. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde Blausäure abgespalten. Beim Aufarbeiten resultierten ölige Rückstände, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Ebenso wenig waren die Versuche zur Erlangung eines krystallisierenden Verseifungsproduktes von Erfolg begleitet. Beim Kochen mit Baryt fand Ammoniakentwicklung statt. Unter gleichzeitiger Abscheidung von Bariumcarbonat hellte sich die anfangs orangegelbe Lösung allmählich auf. Nebenher entstand aber reichlich Harz. Beim Verseifen mit Schwefelsäure war der Erfolg noch ungünstiger.

Einigen Erfolg hatten die Versuche zur Umsetzung mit Semicarbazid. Beim Stehen einer wäßrig-alkoholischen Lösung der Komponenten erfolgte innerhalb etwa zwei Tagen intensive Rotfärbung, der sich allmählich unter gleichzeitiger reichlicher Abspaltung von Blausäure eine schöne Fluoreszenz zugesellte. Nach längerer Zeit begann dann die Abscheidung einer gelben

¹⁾ Die Analysen sind mit Präparaten verschiedener Ansätze ausgeführt.

Substanz, deren Menge zwar dauernd zunahm, aber doch stets nur sehr gering blieb. Dieses Produkt, das durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden konnte, zeigte direkt den Schmp. 217—218°. Es erwies sich als schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser konnte es umkrystallisiert werden. Hierbei sank der Schmelzpunkt auf etwa (unscharf) 195°. Die Verbindung gab eine schwache Eisenchloridreaktion und zersetzte Alkalicarbonat, wobei sie mit gelber Farbe in Lösung ging. Beim Fällen dieser Lösung kam die Substanz mit dem unscharfen Schmp. 195° wieder heraus, doch blieb die Flüssigkeit gelb.

Den Analysen zufolge handelte es sich um ein Gemisch zweier Stoffe, die wegen ähnlicher Eigenschaften bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht zu trennen sind. Wahrscheinlich hat sich das Semicarbazid (CH_3ON_3) an die Substanz $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ angelagert. Die Hydrazidgruppe hat dann durch Übergang in den Azokomplex 2 H abgegeben. Gleichzeitig sind 1 bzw. 2 Mol Blausäure abgespalten, so daß ein Gemisch von $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ gebildet ist:

0.1045 g Sbst.: 0.2074 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1009 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 742 mm). — 0.0920 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 755 mm). — 0.0800 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 761 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 53.43, H 5.48, N 19.18.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. » » 54.34, » 5.66, » 15.85.

Gef. » 54.13, » 5.80, » 18.00, 17.98, 17.79.

Im übrigen sei auf die Befunde bei der Umsetzung von Isopropyliden-cyanessigsäure-methylester mit Semicarbazid hingewiesen (vergl. D, 1).

2.—4. Isopropyliden-cyan-essigsäure-äthylester und Malonester, Acetessigester oder Cyan-essigsäure-äthylester.

Sämtliche Versuche zur Anlagerung der Natriumverbindungen von Malonester, Acetessigester oder Cyan-essigester schlugen fehl. Als einziges Reaktionsprodukt entstand die unter C 1 beschriebene Verbindung vom Schmp. 135°.

Benutzung von Diäthylamin als Katalysator hatte gleichfalls keinen Erfolg. Nur beim Cyanessigester sind Anzeichen einer eintretenden Reaktion zu bemerken gewesen¹⁾.

D. Versuche mit Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester.

1. Darstellung des Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylesters.

Aceton (2—3 Mol) und Cyan-essigsäure-methylester (1 Mol) vereinigten sich beim 8-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad in Gegenwart frisch bereiteten, trocknen Chlorzink-Anilins ($\frac{1}{2}$ Mol). Nach dem Erkalten wurde ab-

¹⁾ Vergl. G. Komppa, B. 33, 3530 [1900].

filtriert, mit ziemlich viel Äther nachgewaschen und mit Wasser durchgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fraktioniert. Er lieferte etwa 60% der in Arbeit genommenen Menge Cyan-essigsäure-methylester, der für einen neuen Ansatz benutzt werden konnte.

Außerdem resultierte eine von 90—105° (7 mm) siedende Fraktion, die bei nochmaliger Destillation ein stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. 93—95° (7 mm) bzw. 104—105° (14 mm) ergab. Beim Abkühlen erstarrte dieses Produkt völlig zu Krystallen vom Schmp. 20—21°. Es handelte sich um den gesuchten Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester, der in seinen Eigenschaften dem Äthylester vollkommen entsprach. Ausbeute etwa 50%.

0.1730 g Sbst.: 0.3885 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 752 mm).

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.43, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 60.46, » 6.78, » 10.27.

Bei der Umsetzung mit Alkoholat entstand eine Substanz vom Schmp. 178°, die in ihrem Äußeren und in ihren Eigenschaften dem Produkt vom Schmp. 135° zum Verwechseln gleich. Als Zusammensetzung wurde die Formel C₁₂H₁₂O₃N₂ ermittelt.

0.1515 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 760 mm). — 0.1295 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. C 62.07, H 5.17, N 12.07.

Gef. » 62.11, 62.37, » 5.65, 5.62, » 12.58, 12.16.

Mol.-Gew.-Best. Eisessig = 21.1 g., K = 39, kryoskopisch.

0.1620 g Sbst.: $d = 0.1160^{\circ}$).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Mol.-Gew. Ber. 232. Gef. 258.

Die Substanz war haltbarer als der Äthylester und ließ sich auch besser reinigen. Gleichwohl konnten auch bei ihr die bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin, bei der Oxydation und bei der Verseifung entstehenden Stoffe noch nicht gefaßt werden. Hingegen gestattete die unter gleichen äußeren Bedingungen, wie für den Äthylester beschrieben, ablaufende Umsetzung mit Semicarbazid, die Mischnatur der entstehenden gelben Substanz festzustellen, indem die nacheinander isolierten Abscheidungen des gleichen Ansatzes verschiedene und zwar steigende Werte für den Stickstoff ergaben. Die erst erhaltenen Anteile zeigten zudem höheren Schmelzpunkt (240°) als die späteren (206—220°). Eine Trennung war indes nicht möglich. Es handelte sich hier um die Produkte C₁₂H₁₄O₄N₄ und C₁₁H₁₃O₄N₃,

*) Infolge Schwerlöslichkeit der Substanz war nur diese eine Bestimmung möglich.

deren Bildung in analoger Weise erfolgt ist, wie beim Äthylester angedeutet.

0.1155 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.0860 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1280 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 743 mm). — 0.0855 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₂H₁₄O₄N₄. Ber. C 51.79, H 5.04, N 20.14.

C₁₁H₁₃O₄N₃. » » 52.59, » 5.18, » 16.73.

Gef. » 51.94, 52.08, » 5.76, 5.38, » 17.00, 18.33, 19.15.

Die erste Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Stickstoff-Bestimmung sind mit dem zuerst erhaltenen Stoff ausgeführt. Die zweite Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Stickstoff-Bestimmung entsprechen der darauf erhaltenen Abscheidung und die dritte Stickstoff-Bestimmung betrifft die zuletzt gewonnenen Anteile. Es scheidet sich demnach die Substanz C₁₁H₁₃O₄N₃ schneller ab.

2. Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester und Acetessigester.

Versuche zur Anlagerung von Natrium-acetessigester an Isopropyliden-cyan-essigsäure-methylester lieferten lediglich die Substanz vom Schmp. 178°.

E. Versuche mit Isobutyliden-cyan-essigsäure-äthylester.

1. Darstellung des Isobutyliden-cyan-essigesters.

Methyl-äthyl-keton¹⁾ und Cyan-essigester (Mol.-Verh. 2 : 1) wurden unter Zusatz von Chlorzink-Anilin ($\frac{1}{5}$ Mol) etwa 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt hatte den Sdp. 104—108° (8 mm). Es zeigte keine Eisenchloridreaktion. Trotzdem ein reines Präparat vorlag, erfolgte auch beim längeren Stehen in der Kälte kein Festwerden. Ausbeute etwa 30 %.

0.1555 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.55, H 7.78, N 8.88.

Gef. » 64.19, » 7.86, » 8.55.

Der Isobutyliden-cyan-essigester (α -Cyan- β -methyl- β -äthyl-acrylsäureester) addierte kein Brom. Mit alkoholischem Kali erfolgte nicht die bei den Isopropyliden-cyan-essigestern beobachtete Umwandlung, sondern einfache Verseifung und Spaltung. Die hierbei entstehende Cyan-essigsäure wurde isoliert und durch Mischprobe identifiziert. (Schmelzpunkt der Mischung 64—66°.) Beim Kochen des Esters mit

¹⁾ Ein analog ausgeführter Versuch mit Diäthylketon lieferte nur wenig Kondensationsprodukt. Außerdem ließ es sich durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen reinigen. Es kann aber gesagt werden, daß auch der α -Cyan- β , β -diäthyl-acrylsäureester, (C₂H₅)₂C:C(CN).COO C₂H₅, dem oben beschriebenen Produkt gleicht, also normales Verhalten zeigt.

Baryt schied sich malonsaures Barium ab. Das Salz wurde zur Analyse getrocknet.

0.1704 g Sbst.: 0.1595 g BaSO₄.

C₂H₂O₄Ba. Ber. Ba 57.32. Gef. Ba 55.03.

2. Isobutyliden-cyan-essigester und Acetessigester.

Isobutyliden-cyanessigester (1 Mol) und Natrium-acetessigester (2 Mol) reagierten beim Erhitzen der alkoholischen Mischung innerhalb etwa 12 Stunden glatt miteinander. Die beim Aufarbeiten resultierende saure Ätherausschüttelung lieferte, neben Acetessigester, ein Öl vom Sdp. 165—175° (20 mm), welches den erwarteten 1-Methyl-1-äthyl-2-cyan-3,5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (Formel VII) darstellte.

0.1865 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1565 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₃H₁₇O₄N. Ber. N 5.57. Gef. N 5.89, 5.92.

Die Verbindung gab eine allmählich eintretende Rotbraunfärbung mit Eisenchlorid. Ein Semicarbazon ließ sich nicht darstellen.

F. Versuche mit Acetophenonyliden-cyan-essigester.

1. Darstellung des Acetophenonyliden-cyan-essigesters.

Acetophenon und Cyan-essigsäure-äthylester (Mol. Verh. 2:1) wurden mit $\frac{1}{5}$ Mol Chlorzink-Anilin 10—12 Stunden auf 130° erhitzt. Hierbei erfolgte in Ausbeute von etwa 30% Kondensation zum Acetophenonyliden-cyan-essigester (α -Cyan- β -methyl- β -phenyl-acrylsäureester). Sdp. 157—158° (6 mm). Das wieder erhaltene Gemisch von Acetophenon und Cyan-essigester konnte zu einem neuen Ansatz benutzt werden. Der Ester erstarrte nicht und gab keine Färbung mit Eisenchlorid.

0.1625 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. C 72.56, H 6.04, N 6.51.

Gef. » 72.08, » 6.19, » 6.54.

Alkoholisches Kali verseifte in der Kälte zur α -Cyan- β -methylzimtsäure. Weiße Nadeln, mäßig löslich in Wasser. Schmp. (wasserfrei) 173°¹⁾.

0.1265 g Sbst.: 0.3275 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 747 mm). — 0.1310 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 754 mm).

¹⁾ E. Knoevenagel, D. R.-P. 162281, C. 1950, II, 726, fand für ein Kondensationsprodukt von Acetophenon und Cyan-essigsäure Schmp. 136°. Es dürfte sich um die kristallwasserhaltige obige Säure handeln. Analysen fehlen.

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C 70.58, H 4.81, N 7.48.
Gef. » 70.61, » 5.27, » 7.01, 7.50.

Baryt spaltete den Ester. Nachweisbar waren Acetophenon und Malonsäure (Schmp. 131°).

2. Acetophenonyliden-cyan-essigester und Acetessigester.

Die Anlagerung von Natrium-acetessigester (2 Mol.) an Acetophenonyliden-cyan-essigester (1 Mol.) erfolgte ohne Schwierigkeit beim 8—10-stündigen Kochen der alkoholischen Mischung. Im sauren Ätherauszug fand sich der erwartete 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan-6-carbonsäureester (Formel VIII). Sdp. 210—220° (17 mm). Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl. Eisenchlorid erzeugte nur allmähliche Rotfärbung.

0.1120 g Subst.: 4.7 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1445 g Subst.: 6.2 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.85, 4.86.

Ein Semicarbazon war auch von diesem Produkt nicht zu erhalten.

G. Versuche mit Mesityloxyd.

1. Mesityloxyd und Acetyl-aceton.

Eine Vereinigung von Mesityloxyd (1 Mol) und Natrium-acetyl-aceton (2 Mol) gelang beim Arbeiten in Äther unter Druck nicht. Hingegen war beim 3-tägigen Erhitzen alkoholischer Gemische unter Druck (600—700 mm Hg) Reaktion zu erzwingen, allerdings nur in sehr geringem Maße. Die gebildete Verbindung fand sich im sauren Ätherauszug. Sdp. 100—110° (18 mm), keine Eisenchloridreaktion, Geruch terpenartig.

Zwecks näherer Charakterisierung der Substanz wurde mit Semicarbazid umgesetzt. Hierbei konnten zwei durch Alkohol trennbare Stoffe erhalten werden, die bei 167° bzw. 124° schmolzen. Beide zeigten Eisenchloridreaktion. Die erstere erwies sich als Semicarbazon, die letztere als das daraus entstehende Pyrazol.

Substanz vom Schmp. 167°.

0.0890 g Subst.: 14.2 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.90.

Substanz vom Schmp. 124°.

0.0880 g Subst.: 14.0 ccm N (18.5°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.16.

Hiernach ist das Produkt der Umsetzung zwischen Mesityloxyd und Acetylaceton 1.1.3-Trimethyl-5-keto-6-acetyl-cyclohexen (Formel IX).

2. Mesityloxyd und Cyan-essigsäure-äthylester.

Mesityloxyd und Natrium-cyan-essigester (Mol.-Verh. 1:2) konnten sowohl in Äther, als auch in Alkohol unter Druck vereinigt werden. Es war 2—3-tägiges Erhitzen notwendig.

Die Ansätze in Äther lieferten einen alkalischen Auszug, der außer Mesityloxyd eine geringe Menge eines hochsiedenden Öles enthält. Dieses zersetzte sich beim Versuch zu seiner Destillation und gab dann ein über 200° (15 mm) siedendes, sehr zähes Produkt, das beim Verseifen mit Baryt Dimethyl-hydroresorcïn (unter Ammoniakentwicklung) lieferte. Es dürfte sich um unreines 1.1-Dimethyl-2-cyan-3.5-diketo-cyclohexan (Formel XIV) gehandelt haben, das aus primär gebildetem α -Cyan- β,β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-äthylester (vergl. Formel XIII) gebildet worden ist.

Im sauren Ätherauszug fanden sich keine destillierbaren Anteile. Es wurde vielmehr ein dunkles Öl erhalten, das allmählich erstarrte. Beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit Chloroform oder Benzol wurde ein bei 130° schmelzender Stoff gewonnen, der sich als bestimmt verschieden von dem bei 135° schmelzenden Produkt erwies.

Bei den Ansätzen in Alkohol hinterließ die alkalische Ausschüttelung keinen Rückstand. Der saure Extrakt lieferte wiederum die bei 130° schmelzende Verbindung, welche aber diesmal von einem Öl begleitet war, welches sehr wahrscheinlich Produkt XIV darstellte. Das Fehlen des Anlagerungsproduktes (Formel entspricht XIII) erklärt sich wohl durch den stärker kondensierenden Einfluß gelösten Äthylats.

Eine Vereinigung von Mesityloxyd und Cyan-essigester durch Diäthylamin konnte nicht herbeigeführt werden.

α -Cyan- β,β -dimethyl-acrylyl-cyan-essigsäure-äthylester
(Formel XV).

Das Produkt vom Schmp. 130° erwies sich als die wie vorstehend bezeichnete Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$.

0.1910 g Sbst.: 0.4214 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.2112 g Sbst.: 0.4630 g CO_2 . — 0.1010 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.1460 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 737 mm). — 0.1632 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.5°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 60.00, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 60.17, 59.79, » 5.70, » 12.29, 12.58, 12.92.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Eisessig = 15.8 g, K = 39, kryoskopisch.

0.1606 g Sbst.: $d_4^{20} = 0.215^0$. — 0.3126 g Sbst.: $d_{11}^{20} = 0.416^0$. — 0.4146 g Sbst.: $d_{11}^{20} = 0.550^0$.

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. M 220. Gef. ¹⁾ M 184, 187, 185.

¹⁾ Es tritt geringe Spaltung ein.

Die Verbindung ließ sich aus Chloroform oder Benzol umkrystallisieren. Weiße Prismen, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig. Sie zeigten eine sofort rote Eisenchloridreaktion. Zersetzten Alkalicarbonat. Säuren schieden sie aus solchen Lösungen wieder ab. Die Ketonnatur konnte einwandfrei festgestellt werden.

a) Verhalten gegen Phenylhydrazin. Es trat zweifellos Umsetzung ein. Die erhaltlichen Produkte blieben indes amorph und widerstanden allen Reinigungsversuchen.

b) Verhalten gegen Semicarbazid. Hingegen schieden wäßrig-alkoholische Mischungen des Acrylyl-cyan-essigesters mit Semicarbazid-acetat allmählich reichliche Mengen weißer Krystalle aus, die durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Äther rein erhalten wurden. Schmp. 204—205° unter Zersetzung. Keine Eisenchloridreaktion. Es handelte sich um das erwartete Semicarbazon.

0.1325 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₂H₁₅O₃N₅. Ber. C 51.98, H 5.42, N 25.27.
Gef. » 51.87, » 5.89, » 25.55.

c) Umsetzung mit Hydroxylamin. Es bildete sich das Isoxazolone-glasglänzende Krystalle vom Schmp. 113°, löslich in Alkali. Eisenchlorid-färbung braunrot.

0.1140 g Sbst.: 22.8 ccm N (25°, 748 mm). — 0.0962 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 752 mm).

C₉H₇O₂N₅. Ber. N 22.22. Gef. N 21.84, 22.01.

d) Verhalten gegen Anilin. Beim mehrstündigen Stehen einer alkoholischen Mischung von Acrylylderivat und Anilin entstand eine in glänzenden Blättchen erscheinende Substanz, die sich entweder direkt oder nach Zusatz von Salzsäure abschied. Schmp. 209—210° nach Umkrystallisieren aus Alkohol. Es handelte sich um α -Cyan- β , β -dimethyl- β -anilino-propionsäure-anilid, (CH₃)₂C(NH.C₆H₅).CH(CN).CO.NH.C₆H₅.

0.1230 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 0.3742 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 749 mm). — 0.1475 g Sbst.: 19.0 ccm N (26°, 748 mm).

C₁₈H₁₉O₂N₅. Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33.
Gef. » 73.92, 73.63, » 7.02, 6.59, » 13.99, 13.98¹⁾.

Da Isopropyliden-cyan-essigester mit Anilin selbst beim Erhitzen im Ölbad auf 140° nicht reagiert, ist die leichte Bildung der eben beschriebenen Substanz überraschend. Daß es sich nicht um Cyanessigsäure-anilid (Schmp. 199°) handelte, wurde durch direkten Vergleich erwiesen.

¹⁾ Sehr schwer verbrennlich.

3. Mesityloxyd und Cyan-essigsäure-methylester.

Die Umsetzungsbedingungen entsprachen den unter 2. angedeuteten.

Beim Arbeiten in Äther wurde aus der alkalischen Ätherausschüttelung ein gelbliches Öl gewonnen, welches den Sdp. 150—151° (13 mm) besaß, keine Eisenchloridreaktion zeigte und als α -Cyan- β,β -dimethyl- γ -acetyl-buttersäure-methylester (Formel XIII) anzusprechen war. Ausbeute leidlich, aber völlige Abtrennung von begleitendem Mesityloxyd schwierig.

0.1735 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1575 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₀H₁₅O₂N. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.10.

Gef. » 60.83, » 7.81, » 6.68, 6.48¹⁾.

Das Produkt ging beim Destillieren höchstens in Spuren in Substanz XIV über.

Versuche zur Kondensation des Öles mit Cyanessigestern unter dem Einfluß von Äthylat zwecks eventueller Bildung der Verbindung XV führten nicht zum Ziele.

Die saure Ätherausschüttelung der in Äther oder in Alkohol vorgenommenen Unsetzungen von Mesityloxyd und Natrium-cyanessigsäure-methylester enthielt keine bis 160° (10 mm) destillierbaren Produkte. Es wurde ein dunkles Öl erhalten, welches mit Anilin reichliche Mengen von α -Cyan- β,β -dimethyl-anilino-acrylyl-anilid lieferte. Es handelte sich wahrscheinlich um ein nicht trennbares Gemisch von α -Cyan- β,β -dimethyl-acrylyl-cyan-essigsäure-methylester (vergl. Formel XV) und der Substanz XIV. Geringe Mengen sich allmählich abscheidender Krystalle vom Schmp. 124—126° ergaben Analysenzahlen, welche auf eine Zusammensetzung C₁₅H₁₆O₄N₂ hinwiesen. Über die Natur dieses Stoffes kann nichts gesagt werden.

H. Versuche mit Dimethyl-acrylester.

1. Dimethyl-acrylsäureester²⁾ und Acetessigestern.

Die Vereinigung von Dimethyl-acrylsäureester mit Natrium-acetessigestern (Mol.-Verh. 1:2) konnte beim mehrtägigen Erhitzen in Alkohol oder Äther unter Druck nur zum geringen Grade bewirkt werden. Die saure Ätherausschüttelung lieferte den entstandenen Stoff, welcher bei 160—170° (12 mm) destillierte. Dickes Öl, rotviolette Eisenchloridreaktion. Es handelte sich um 1.1-Dimethyl-3.5-diket-

¹⁾ Desgl.

²⁾ Da die Ozonspaltung des Dimethyl-acrylestern keinen Anhalt für die Struktur CH₃.C(:CH₂).CH₂COO C₂H₅ ergeben hat, kann die geringe Reaktionsfähigkeit des Esters vielleicht auch mit Polymerisationserscheinungen zusammenhängen. Vergl. E. Buchner und Papendieck, A. 273, 232 Anm. [1893], über solche Beobachtungen beim Acrylsäureester.

cyclohexan-2-carbonsäureester (Formel X). Bei der Verseifung mit Baryt bildete sich Dimethyl-hydroresorcin. Derivate konnten nicht dargestellt werden.

0.1830 g Sbst.: 0.4135 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.3515 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.26, H 7.55.
Gef. ¹⁾ » 61.62, 61.45, » 7.40, 7.34.

2. Dimethyl-acrylsäureester und Acetyl-aceton.

Es erfolgte trotz mehrtägigen Erhitzens in Äther oder Alkohol unter dem Einfluß der berechneten Menge Äthylat und Anwendung von Druck keine Vereinigung. Erhalten wurde etwas Dimethyl-acrylsäure, welche durch Buttersäure verunreinigt war. Der Geruch der letzteren war auch durch mehrfaches Abpressen nicht zu beseitigen.

J. Chlor-acetol und Natrium-acetessigester.

Beim Erhitzen einer Lösung von 50 g Chlor-acetol und 135 g Natrium-acetessigester (2 Mol.) in 500 ccm absolutem Alkohol schieden sich allmählich Trübungen aus, die nach etwa 50-stündigem Kochen in eine braungelbe Gallerte verwandelt waren. Die gleichen Erscheinungen, allerdings erst in Monaten, zeigten sich auch bei Zimmer-temperatur. Die Aufarbeitung der Ansätze geschah durch Zufügen von Wasser, Ansäuern (CO₂-Entwicklung) und Aufnehmen der Abscheidung mit Äther. Versuche zur Destillation des ätherlöslichen Produktes lieferten nur Ausgangsmaterialien. Rückständig blieb eine pechartige Masse, die nunmehr mit Wasserdämpfen behandelt wurde, was Abtrennung einer flüchtigen, in langen weißen Nadeln erscheinenden Substanz erlaubte. Diese wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 61°. Violetrote Eisenchloridreaktion. Ausbeute gering.

0.1325 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 0.2235 g CO₂.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.11, H 9.26.
Gef. » 60.72, 61.52, 60.95, » 9.97, 9.60.

Molekulargew.-Best.: Benzol = 17.5 g, K = 51, kryoskopisch.

0.0970 g Sbst.: $\mathcal{A}_I = 0.152^\circ$. — 0.1713 g Sbst.: $\mathcal{A}_{II} = 0.260^\circ$. — 0.2173 g Sbst.: $\mathcal{A}_{III} = 0.330^\circ$.

C₁₁H₂₀O₄. Mol.-Gew. Ber. 216. Gef. 186, 192, 192.

Hiernach dürfte es sich um [α -Äthoxy-isopropyl]-acetessigester, (CH₃)₂C(OC₂H₅).CH(CO.CH₃).COOC₂H₅, handeln. Die

¹⁾ Die Analysen beziehen sich auf nur einmal destilliertes Öl.

Bildung des Stoffs ist durch Umsetzung primär entstandenen Isopropyliden-acetessigester-hydrochlorids mit Natriumäthylat ohne weiteres verständlich.

Der nichtflüchtige asphalt-ähnliche Stoff ist nicht weiter untersucht.

Kombinationen von Chloracetol mit Natrium-malonester und -cyanessigester verliefen resultatlos.

35. Emil Fischer: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Die gebräuchlichen Methoden der Acylierung führen bei den mehrwertigen Alkoholen vom Erythrit aufwärts und bei den Zuckern verhältnismäßig leicht zu den Endprodukten, sie sind aber weniger geeignet, die Zwischenprodukte zu gewinnen, weil in der Regel Gemische entstehen, deren Trennung nicht leicht ist. Zwar gelang es Einhorn und Hollandt¹⁾, bei der Benzoylierung des Erythrits mit Pyridin und Benzoylchlorid nicht weniger als drei Körper (Di-, Tri- und Tetrabenzoyl-Derivat) zu isolieren und beim Mannit eine Dibenzoylverbindung zu gewinnen. Auch in anderen Fällen sind einzelne schön krystallisierende Produkte der partiellen Acylierung isoliert worden. Aber der Erfolg hängt doch immer mehr oder weniger vom Zufall ab. Besonders schwierig gestaltet sich die Aufgabe bei den Zuckern, wo bisher nur eine Methode, d. h. die Zersetzung der Acylbromglucosen²⁾ mit Silberoxyd sicher zu einheitlichen Stoffen von bekannter Struktur führt. Es schien mir deshalb nützlich zu sein, weitere Verfahren für diesen Zweck zu finden, und ich habe bereits vor 1 $\frac{1}{4}$ Jahren den Vorschlag gemacht, das Ziel auf einem Umwege zu erreichen durch Benutzung der Aceton-Verbindungen, in denen ein Teil der Hydroxylgruppen durch die acetalartige Bindung des Acetons festgelegt ist³⁾.

Dementsprechend veranlaßte ich im vorigen Sommer die HHrn. Dr. Kálmán von Fodor und H. Bärwind einerseits die Diaceton-

¹⁾ A. 301, 95 [1898]. Vergl. für Mannit Power und Rogerson, Soc. 97, 1949 [1910].

²⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909]. Vergl. ferner B. 43, 2539 [1910] und 45, 914 [1912].

³⁾ B. 46, 3285 [1913].