

vielleicht darauf, daß diese Verbindungen in der Aminform, die β -Verbindungen in der Iminform vorliegen. Die als Stütze für die *C*-Struktur der *N*-Derivate von E. v. Meyer erwähnte Reaktion, nämlich die Umsetzung seines β -Phenoxyacetyl-benzoacetodinitrils mit Diazobenzolchlorid¹⁾, ist nicht richtig gedeutet. Das Produkt hat nicht die angenommene Konstitution: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2 \cdot C_6H_5)(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, sondern enthält mehr Stickstoff und ist lediglich unter Austritt von HCl entstanden. Ihm dürfte die Struktur $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ zukommen. Das andere *N*-Isomere reagiert nicht mit Diazobenzolchlorid. Vielleicht beruht auch hier das andersartige Verhalten auf der verschiedenen Struktur der Isomeren als Amin- oder Iminform.

Zum Vergleich mit den Dinitrilen wurde auch der β -Aminocrotonsäure-ester mit Phenoxy-essigsäure gekuppelt. Dabei entstand nach dem Pyridin-Verfahren ein *C*-, bei der Ester-Kondensation ein *N*-Derivat. Der Beweis gelang auch hier mittels Phenylhydrazin, das das *N*-Derivat nicht veränderte, dagegen das *C*-Derivat in den öligen Ester einer Pyrazol-carbonsäure verwandelte, der sich zu der Säure II. verseifen ließ.

Während bisher bei den Reaktionen je nach Art des Verfahrens einheitlich *C*- oder *N*-Derivate erhalten worden waren, ergab sich bei der Einwirkung von Zimtsäurechlorid auf Diacetonitril die Bildung eines *C*- und eines *N*-Derivates nebeneinander etwa zu gleichen Teilen, während bei der Kondensation mit Zimtsäure-ester und Na-Äthylat nur das *N*-Derivat entstand. Daraus geht hervor, daß bei der Umsetzung mit Säurechloriden eine bestimmte Gesetzmäßigkeit für die Bildung von *C*- oder *N*-Derivaten nicht abgeleitet werden kann. Beim Benzoacetodinitril wurde nur die Bildung eines *C*-Derivates mit Zimtsäurechlorid beobachtet, ein Beweis dafür, daß schon der Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 den Verlauf der Reaktion beeinflusst. Der Nachweis von *C*-Derivaten bei den Zimtsäure-Abkömmlingen ließ sich auch mittels Phenylhydrazin führen, die analoge Pyrazol-Derivate liefern, während die *N*-Derivate damit nicht reagierten. Ferner gaben sie mit Alkali die entsprechenden Enole: $R \cdot C(OH):C(CN) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Ein Beweis für das Vorliegen eines *N*-Derivates bei dem Produkt aus Diacetonitril ergab seine Spaltung mit Salzsäure zu Zimtsäure-amid. Bei der Einwirkung von Chlorameisensäure-ester auf Diacetonitril in Gegenwart von Pyridin wurde als Kupplungsprodukt eine Verbindung erhalten, die sich als

¹⁾ l. c.

pyridinhaltig erwies, und der vielleicht die Struktur $C_2H_5OOC.N(C_5H_6).NH.C(CH_3):CH.CN$ zukommt.

Bemerkt sei, daß sich die Umwandlung von C- in N-Derivate oder umgekehrt bei den beschriebenen Verbindungen bisher nicht hat ausführen lassen.

Beschreibung der Versuche.

α -Phenoxyacetyl-diacetonitril,
 $CH_3.C(NH_2):C(CN).CO.CH_2.O C_6H_5$.

Zu 5 g Diacetonitril und 10 g Pyridin in absol. Äther wurde Phenoxy-essigsäurechlorid, gleichfalls mit Äther vermischt, unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen fällt auf Zusatz von Wasser eine gelblich gefärbte Masse aus, die mit wenig Äther und öfters mit Wasser zur völligen Entfernung von Pyridin ausgewaschen wird. Aus Alkohol erhält man feine, weiße, glänzende Nadeln, die bei 167° unter Aufschäumen schmelzen. Im Äther befinden sich nur geringe Mengen der gleichen Substanz. Ausbeute fast quantitativ.

0.1632 g Sbst.: 0.4008 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.1607 g Sbst.: 18.1 ccm N (14° , 769 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 66.79, H 5.75, N 13.07.
 Gef. » 66.60, » 5.60, » 13.00.

Das Nitril ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, ziemlich schwer in Alkohol.

α -Cyan- α -phenoxyacetyl-(enol)-aceton,
 $CH_3.C(OH):C.(CN).CO.CH_2.O C_6H_5$.

Erwärmt man 1 g der vorigen Verbindung $\frac{1}{2}$ Stde. mit 10 ccm *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade, so tritt unter Ammoniak-Entwicklung Lösung ein. Nach dem Erkalten fällt Salzsäure eine voluminöse, schwach rötlich gefärbte Masse, die aus Alkohol fast farblose, bei 138° schmelzende Nadeln bildet. Ausbeute ca. 80%.

0.1523 g Sbst.: 0.3696 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 6.1 ccm N (14° , 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. C 66.35, H 5.06, N 6.40.
 Gef. » 66.19, » 5.19, » 6.53.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Äther, wenig in Petroläther, mäßig in den meisten sonstigen Mitteln. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefrote Färbung. Aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung fällt Cu-Acetat ein grünes Cu-Salz. Das Enol entsteht auch bei längerem Stehen der Ausgangssubstanz mit *n*-Natronlauge bei Zimmertemperatur.

1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-5-phenoxy-methyl-pyrazol (I).

Beim Erwärmen von α -Phenoxyacetyl-diacetonitril mit etwa der 3-fachen Menge Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade (ca. 20 Min.) entweicht Ammoniak. Auf Zusatz von 50-proz. Essigsäure nach dem Erkalten fällt das Pyrazol aus. Es scheidet sich aus wenig verd. Alkohol in weißen, weichen Nadeln ab, die bei 73—74° schmelzen.

0.1423 g Sbst.: 0.3891 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 15.7 ccm N (14°, 748 mm).

C₁₈H₁₅ON₃. Ber. C 74.50, H 5.86, N 14.56.
Gef. » 74.70, » 5.70, » 14.50.

Das Pyrazol ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich, nicht in Wasser. Es entsteht auch in essigsaurer Lösung oder aus dem (*enol*-) α -Cyan- α -phenoxyacetyl-aceton mit Phenyl-hydrazin.

N-Phenoxyacetyl-diacetonitrile,
CH₃.C(NH.CO.CH₂.OC₆H₅):CH.CN.

Die Verbindungen wurden nach E. v. Meyer¹⁾ hergestellt: α -Derivat, Schmp. 96°, β -Derivat, Schmp. 123°. Beim Erwärmen mit *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade entweicht Ammoniak, beim Ansäuern der erkalteten Lösung mit Salzsäure fällt Phenoxy-essigsäure aus. Beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung wurde Phenoxyessigsäure-phenylhydrazid erhalten. Beide Isomere zeigten die Reaktionen in gleicher Weise.

α -Phenoxyacetyl-benzoacetodinitril,
C₆H₅.C(NH₂):C(CN).CO.CH₂.OC₆H₅.

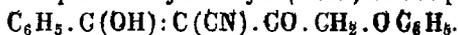
Die Verbindung entsteht analog wie das Methyl-Homologe aus Benzoacetodinitril, Pyridin und Phenoxy-essigsäure-chlorid in Äther. Auf Zusatz von Wasser gewinnt man eine halbfest werdende Masse, die scharf abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wird. Aus Holzgeist krystallisiert sie in glasglänzenden, sechsseitigen Platten, die bei 152° schmelzen.

0.1506 g Sbst.: 0.4029 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 14.85 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₂. Ber. C 73.38, H 5.03, N 10.03.
Gef. » 73.21, » 5.00, » 10.00.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, in den sonstigen organischen Mitteln mäßig löslich.

¹⁾ J. pr. [2] 90, 15 [1914].

α -Cyan- α -phenoxyacetyl-(enol)acetophenon,

Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine klare Lösung. Salzsäure fällt nach dem Erkalten das Enol, das aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 118° bildet.

0.1376 g Sbst.: 0.3649 g CO_2 , 0.0639 g H_2O . — 0.1872 g Sbst.: 8.05 ccm N (16° , 754 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 72.87, H 5.00, N 5.00.

Gef. » 72.80, » 5.20, » 4.99.

Das Enol ist in Wasser nicht merklich löslich, schwer in Äther und Petroläther, in den sonst gebräuchlichen Mitteln ziemlich leicht. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine tiefrote Färbung.

1.3-Diphenyl-4-cyan-5-phenoxy-methyl-pyrazol.

Beim Erwärmen von α -Phenoxyacetyl-benzoacetodinitril in 50-proz. Essigsäure mit Phenylhydrazin scheidet sich eine feste, schwach braun gefärbte Masse ab, die nach einigem Stehen abgesaugt, mit Essigsäure und wenig Alkohol gewaschen wurde. Aus Alkohol krystallisiert das Pyrazol in feinen, weißen verfilzten Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0.1349 g Sbst.: 0.3883 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 16.85 ccm N (15° , 757 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 78.63, H 4.84, N 11.97.

Gef. » 78.50, » 4.87, » 11.90.

Das Pyrazol ist in Wasser nicht, in Äther schwer, sonst leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

***N*-Phenoxyacetyl-benzoacetodinitrile,**

Bei der Kondensation von Phenoxy-essigester mit Benzoacetodinitril in Gegenwart von *K*-Äthylat entstehen nach E. v. Meyer 2 Isomere. Die α -Verbindung schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht bei 87° , wie er angibt, sondern bei 95° , das β -Derivat bei 114° seinen Angaben entsprechend. Beide Isomeren lieferten beim Erwärmen mit *n*-Natronlauge Phenoxy-essigsäure, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenoxy-essigsäure-hydrazid.

Benzolazoderivat des β -*N*-Phenoxyacetyl-benzoacetodinitrils.

Beim Zulaufen einer Diazobenzolchlorid-Lösung zu dem β -Derivat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von *Na*-Acetat entstand

ein allmählich erstarrendes rötlich gefärbtes Öl. Aus Methylalkohol als gelbes Krystallpulver erhältlich schmilzt die Verbindung, wie wir fanden, nicht bei 110°, sondern bei 140°. Die Analysen gaben höhere N-Werte, als E. v. Meyer angibt, so daß sich eine andere als die von ihm angenommene Bruttoformel ergibt. (Die berechneten Werte für C und H stimmen für seine und unsere Formel ziemlich überein, so daß wir deren Bestimmung unterlassen haben.)

0.1482 g Subst.: 18.55 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1371 g Subst.: 17.05 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 14.66. Gef. N 14.32, 14.38.

α -Phenoxyacetyl-*p*-toluacetodinitril,

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O C_6H_5$.

Darstellung aus *p*-Toluacetodinitril, Pyridin und Phenoxy-essigsäurechlorid in Äther wie oben. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in großen, weißen Nadeln vom Schmp. 178°.

0.1481 g Subst.: 0.4007 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1731 g Subst.: 14.5 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 73.89, H 5.45, N 9.60.
Gef. » 73.79, » 5.51, » 9.48.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, nicht löslich in Wasser, Äther und Petroläther.

α -Cyan- α -phenoxyacetyl-(*encl.*)*p*-methylacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O C_6H_5$.

Beim Erwärmen mit *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade und Ansäuern nach dem Erkalten gelangt man zu dem Enol, das aus Alkohol weiße Schuppen bildet, die bei 141° schmelzen.

0.1632 g Subst.: 0.4404 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1831 g Subst.: 7.55 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73.72, H 5.11, N 4.77.
Gef. » 73.60, » 5.19, » 4.70.

Die Substanz löst sich nicht in Wasser, Äther und Petroläther, in den übrigen organischen Solvenzien ist sie mäßig löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefrote Färbung.

1-Phenyl-3-*p*-tolyl-4-cyan-5-phoxymethylpyrazol.

Das Pyrazol entsteht durch Wechselwirkung von Phenylhydrazin und α -Phenoxyacetyl-*p*-toluacetodinitril in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade. Es krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1501 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 16.25 ccm N (20°, 765 mm).

C₂₄H₁₉ON₃. Ber. C 78.91, H 5.20, N 11.51.
Gef. » 78.80, » 5.36, » 11.50.

Das Pyrazol ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, sonst mäßig löslich.

N-Phenoxyacetyl-*p*-toluacetodinitril,
CH₃.C₆H₄.C[NH.CO.CH₂(OC₆H₅)] : CH.CN.

Das durch Kondensation von Phenoxy-essigester und *p*-Toluacetodinitril mittels K-Äthylat entstehende *N*-Derivat schmilzt bei 148° (vergl. E. v. Meyer, l. c.). Erwärmen mit Natronlauge liefert Phenoxy-essigsäure, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenoxy-essigsäure-phenylhydrazid.

Chlor-ameisensäure-ester und Diacetonitril.

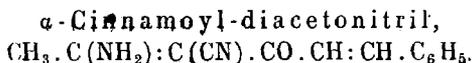
Zu einem Gemisch von 4 g Diacetonitril und 7.5 g Pyridin in Äther wurde unter Eiskühlung und Rühren 4.5 g chlorameisensaures Äthyl, in Äther gelöst, zugetropft. Da beim Stehen Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt, wurde sofort Wasser zugegeben. Dabei erfolgt zunächst klare Lösung, beim Umschütteln scheidet sich jedoch ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Man wäscht ihn mit wenig Äther zur Entfernung von anhaftendem rotem Öl aus, dann mit Wasser bis zum Verschwinden des Pyridin-Geruchs. Aus wenig lauwarmem Alkohol gewinnt man die Substanz als gelblich weißes Krystallpulver, das zwischen 129—130° unter Zersetzung und Aufschäumen schmilzt.

0.1508 g Sbst.: 0.3401 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 20 ccm N (16°, 757 mm).

C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. C 61.75, H 6.43, N 18.02.
Gef. » 61.50, » 6.49, » 18.07.

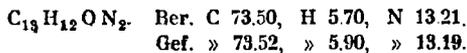
Die Substanz ist unlöslich in Wasser, in Äther und Petroläther schwer, in anderen organischen Solvenzien leicht löslich. Bei stärkerem Erwärmen oder beim Stehen an der Luft zersetzt sie sich unter Bildung eines stark nach Pyridin riechenden, braunen Öles. Kalte Salzsäure löst die Substanz unter Veränderung, da mit Natronlauge keine Fällung erfolgt. Beim Kochen der Substanz mit Natronlauge wird Pyridin und Ammoniak unter Bildung eines braunen Öles abgespalten. Beim Stehen mit Wasser oder Alkohol verwandelt sie sich in ein gelbrotes Pulver, das, in keinem Lösungsmittel löslich, sich zwischen 265—280° unter Verkohlen zersetzt. Scheinbar dasselbe Produkt entsteht, wenn man das

Reaktionsgemisch aus Diacetonitril, Pyridin und Chlorameisensäure-ester einige Zeit stehen läßt, wobei lebhaft Gasentwicklung auftritt. Nach Zusatz von Wasser und Verdunsten der Äther-Schicht hinterließ ein rotes Öl, das nach einiger Zeit ein gelbrot Pulver absonderte, das mit Äther gewaschen wurde. Die Analysen ergaben wechselnde Zusammensetzung.

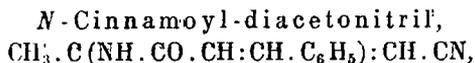


Bringt man in der üblichen Weise Diacetonitril, Pyridin und Zimtsäurechlorid in Äther zur Reaktion und versetzt nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen mit Wasser, so erhält man eine halb feste Masse, die zur Trennung von anhaftenden öligen Bestandteilen scharf abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Das Produkt erwies sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol als ein Gemisch zweier Verbindungen, indem sich daraus teils irisierende weiße Nadeln (*C*-Derivat), teils quadratische, farblose Platten (*N*-Derivat) abschieden. Die Trennung war zum Teil durch Auslesen möglich, besser in der Weise, daß eine heiß gesättigte Lösung des Gemisches vor dem Erkalten mit Krystallen der Nadelform angeimpft wurde; es fällt dann diese Form größtenteils zuerst aus. Durch öftere Wiederholung der Operation gewinnt man ein reines Präparat. Die Nadeln schmelzen dann bei $198\text{--}199^\circ$. Auch Eisessig ist in ähnlicher Weise zur Trennung geeignet.

0.1351 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 , 0.0715 g H_2O . — 0.1967 g Sbst.: 17.0 ccm N (15° , 757 mm).



Die Substanz löst sich nicht in Wasser, Petroläther und Äther, schwer in Aceton, mäßig in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform.



sind die neben dem *C*-Derivat eben beschriebenen aus Methylalkohol erhältlichen quadratischen Platten. Dieselbe Substanz entsteht allein, wenn man zu einer K-Äthylat-Lösung aus 1 g Kalium ein Gemisch von 3 g Zimtsäure-ester und 2 g Diacetonitril auf einmal zugeht. Nach kurzem Stehen fällt ein halbfestes K-Salz aus, das abgesaugt und mit verd. Schwefelsäure zerlegt wird. Die Substanz schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei $191\text{--}192^\circ$.

0.1518 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1441 g Sbst.: 16.45 ccm N (14°, 754 mm).

C₁₃H₁₂O N₂. Ber. C 73.50, N 5.70, N 13.21.
Gef. » 73.34, » 5.80, » 13.19.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind etwa die gleichen wie bei dem Isomeren. Beim Erwärmen mit *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade erfolgt allmählich unter Ammoniak-Abspaltung Lösung, unter Bildung von Zimtsäure. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung blieb die Substanz unverändert, ebenso beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Dagegen ergab $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure Spaltung in geringer Menge zu Zimtsäure-amid, hauptsächlich zu Zimtsäure.

N-[α -Brom-cinnamoyl]-diacetonitril,
CH₃.C(NH.CO.C(Br)).CH.C₆H₅:CH.CN.

Brom wird beim Zutropfen zu der Chloroform-Lösung des N-Derivates rasch unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung entfärbt. Der Rückstand bildet, aus Alkohol gereinigt, ein weißes Krystallpulver, das bei 144—145° schmilzt. Das Dibromid scheint demnach sehr unbeständig zu sein.

0.1552 g Sbst.: 12.85 ccm N (16°, 753 mm). — 0.1487 g Sbst.: 0.0959 g Ag Br.
C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. N 9.62, Br 27.50.
Gef. » 9.59, » 27.47.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, sonst meist mäßig löslich.

α -Cyan- α -cinnamoyl-(enol)-aceton,
CH₃.C(OH):C(CN).CO.CH:CH.C₆H₅.

Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen von C-Cinnamoyl-diacetonitril mit *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade tritt unter Gelbfärbung und Ammoniak-Entwicklung Lösung ein. Dabei ist schwacher Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar. Salzsäure fällt aus der kalten Lösung ein schwefelgelbes Krystallpulver, das sich aus Methylalkohol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 190° abscheidet.

0.1489 g Sbst.: 0.3934 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1821 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₃H₁₁O₂N. Ber. C 72.90, H 5.61, N 6.54.
Gef. » 72.79, » 5.79, » 6.54.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefrote Färbung. Spaltungsversuche scheiterten an der auffälligen Beständigkeit der Substanz. 1-stündiges Kochen mit 4-proz. Natronlauge ließ sie unverändert, ebenso $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit rauchender Salzsäure. Das Enol ist unlöslich in Wasser, wenig in Äther und Petroläther, sonst meist leicht löslich.

f-Phenyl-3-methyl-4-cyan-5-styryl-pyrazol.

Beim Erwärmen von *C*-Cinnamoyl-diacetonitril mit Phenyl-hydräzin in essigsaurer Lösung scheidet sich nach etwa 10 Min. ein dickes braunes Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Holzgeist gewinnt man feine, weiße, verfilzte Nadeln, die bei 134° schmelzen.

0.1213 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1048 g Sbst.: 13.45 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₉H₁₅N. Ber. C 80.02, H 5.30, N 14.72.
Gef. » 79.98, » 5.45, » 14.90.

Das Pyrazol ist leicht löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, Holzgeist und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther, nicht in Wasser.

[α-Cinnamoyl-diacetonitril]-dibromid,
CH₃.C(NH₂):C(CN).CO.CHBr.CHBr.C₆H₅.

Das Dibromid scheidet sich beim Vermischen der Chloroform-Lösung des *C*-Derivats mit der äquivalenten Menge Brom größtenteils direkt aus. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln, die sich bei 205° dunkel färben und bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1936 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1327 g Sbst.: 0.1304 g AgBr.

C₁₃H₁₂ON₂Br₂. Ber. N 7.52, Br 43.01.
Gef. » 7.69, » 43.31.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol, sonst meist schwer löslich. Beim Erwärmen mit 5-n. Natronlauge auf dem Wasserbade erfolgt Bildung von α-Cyan-α-cinnamoyl-(enol-)aceton.

α-Cinnamoyl-benzoacetodinitril,
C₆H₅.C(NH₂):C(CN).CO.CH:CH.C₆H₅.

Aus Benzoacetodinitril, Zimtsäurechlorid und Pyridin in Äther. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Teil der Substanz direkt aus, der Rest wird beim Verdunsten der Ätherschicht erhalten. Aus Alkohol scheidet sich das Produkt in langen weißen Nadeln ab, die bei 173° schmelzen.

0.1379 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 17.15 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₈H₁₄ON₂. Ber. C 78.83, H 8.11, N 10.22.
Gef. » 78.69, » 5.27, » 10.10.

Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther nicht, in Alkohol und Holzgeist schwer, in den meisten andern Solvenzien leicht löslich.

α -Cyan- α -cinnamoyl-(*enol*)-acetophenon,
 $C_6H_5.C(OH):C(CN).CO.CH:CH.C_6H_5.$

Beim Erwärmen der vorigen Substanz mit *n*-Natronlauge auf dem Wasserbade erfolgt unter Ammoniak-Entwicklung Lösung, wobei schwacher Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar ist. Nach dem Ansäuern gewinnt man aus Alkohol feine citronengelbe Nadeln, die bei 149° schmelzen.

0.1488 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 7.7 ccm N (23°, 755 m).

$C_{18}H_{13}O_2N.$ Ber. C 78.26, H 5.07, N 5.07.
 Gef. » 78.19, » 5.10, » 5.00.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefrote Färbung. Das Enol ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, in andern üblichen Mitteln ist es leicht löslich.

1.3-Diphenyl-4-cyan-5-styryl-pyrazol.

Beim Erwärmen von *C*-Cinnamoyl-benzoacetodinitril mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich ein dickes Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol scheidet es sich in verfilzten weißen Nadeln ab, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

0.1601 g Sbst.: 0.4869 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 16.45 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{24}H_{17}N_3.$ Ber. C 83.00, H 4.89, N 12.11.
 Gef. » 83.06, » 4.99, » 12.00.

Das Pyrazol ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, in andern gebräuchlichen Mitteln schwer löslich.

N-Cinnamoyl-benzoacetodinitril, $C_6H_5.C(NH.CO.CH:CH.C_6H_5):CH.CN.$

Gibt man zu einer ätherischen Lösung von Benzoacetodinitril und Zimtsäure-ester eine K-Äthylat-Lösung, aus 1.2 g K bereitet, so scheidet sich nach kurzem Stehen eine halb feste, weiße Masse ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Aus der klaren wäßrigen Lösung fällt Salzsäure das *N*-Derivat. Aus Methylalkohol gewinnt man es in langen, weißen Nadeln, manchmal auch in Blättchen, die bei 134—135° schmelzen.

0.1897 g Sbst.: 17.25 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2.$ Ber. N 10.22, Gef. N 10.00.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich, ausgenommen Äther und Petroläther, sowie Wasser. Phenyl-hydrazin greift sie nicht an. Warme Natronlauge spaltet in Ammoniak und Zimtsäure.

α -Phenoxyacetyl- β -amino-crotonsäure-
äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.

4.9 g β -Amino-crotonsäure-ester und 6 g Pyridin in absol. Äther wurden mit 6.5 g Phenoxy-essigsäurechlorid tropfenweise unter Eiskühlung und Rühren in Reaktion gebracht. Dabei scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab, die nach kurzem Stehen mit Wasser versetzt wurde. Mit Äther und Wasser gewaschen, krystallisiert sie aus Alkohol in weichen verfilzten Nadeln, die bei 159° schmelzen.

0.1473 g Sbst.: 0.3445 g CO_2 , 0.0885 g H_2O . — 0.1637 g Sbst.: 8 ccm N (22° , 763 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 63.88, H 6.48, N 5.32.
Gef. » 63.79, » 6.49, » 5.39.

Der Ester ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, mäßig in den andern gebräuchlichen Mitteln. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, Natronlauge oder verd. Schwefelsäure entsteht Phenoxy-essigsäure.

5-Methyl-1-phenyl-3-phenoxy-methyl-pyrazol-
4-carbonsäure (II.).

Beim Erwärmen des Esters mit der molekularen Menge Phenyl-hydrazin in Essigsäure auf dem Wasserbade beginnt nach ca. 20 Min. die Abscheidung eines rotbraunen Öles. Es wurde mit Essigsäure, dann mit Soda gewaschen und, da es nicht erstarrte, mit alkoholischem Kali zwecks Verseifung 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen entstand auf Wasserzusatz eine klare Lösung. Aus ihr fällt verd. Schwefelsäure die Säure als feste braune Masse, die aus Alkohol in bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 178° krystallisiert.

0.1581 g Sbst.: 0.4058 g CO_2 , 0.0734 g H_2O . — 0.1741 g Sbst.: 13.6 ccm N (18° , 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 70.13, H 5.19, N 9.09.
Gef. » 70.00, » 5.19, » 8.99.

Bei der Titration verbrauchten 0.1073 g Sbst. 3.59 ccm n_{10}^{NaOH} . Ber. 3.48 ccm.

Das Pyrazol ist nicht löslich in Äther, Petroläther, Essigester, Benzol und Wasser, mäßig in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Aceton.

β -[Phenoxyacetyl-amino]-crotonsäure-
äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Von aus 1.2 g Natrium und 6.9 g β -Amino-crotonsäure-ester hergestellter Na-Verbindung des Esters in Äther gelangt man durch Zugabe von 9.6 g Phenoxy-essigester und $\frac{1}{2}$ -ständiges Erwärmen unter Rückfluß zu einer festen Masse. Nach dem Erkalten

scheidet sich die Substanz beim Schütteln mit Eiswasser größtenteils ab, der Rest hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers. Aus Alkohol gewinnt man sternförmig angeordnete, weiße Nadeln, die bei 88° schmelzen.

0.1601 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 8.65 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₄H₁₇O₄N. Ber. C 63.88, H 6.48, N 5.32.

Gef. » 63.78, » 6.51, » 5.28.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von Phenylhydrazin wurde sie nicht angegriffen. Natronlauge spaltete Phenoxy-essigsäure ab. Ein Kondensationsversuch mit K-Äthylat, wie bei den Dinitrilen, verlief negativ, indem sich nur phenoxy-essigsäures Kallium abschied.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

378. Erich Benary und Gertrud Löwenthal: Über Pyridin-Derivate aus Diacetonitril und Benzoacetodinitril.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1922.)

Einer früheren Mitteilung des einen von uns zufolge¹⁾ erfährt der 4¹-Cyan-dihydrokollidin-dicarbonensäure-ester (I.) bei der Darstellung aus der zugehörigen Halogenverbindung oder unter dem Einfluß von alkoholischem Kali eine eigenartige Ring-Verengung unter Bildung eines Pyrrol-Derivats. Um zu prüfen, ob dieser Reaktion allgemeinere Bedeutung zukommt, haben wir zunächst das dem Chlor-dicarbonensäure-ester entsprechende Nitril (II.) auf analoge Weise aus β -Amino-crotonensäurenitril und α, β -Dichlor-diäthyläther, sowie das analoge Nitril (III.) aus Benzoacetodinitril hergestellt. Letzteres gab bei der Umsetzung mit K-Cyanid nur das entsprechende Cyanid, ohne daß die Entstehung eines Pyrrols beobachtet wurde, und alkoholisches Kali ließ es unverändert. Dagegen lieferte das 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonensäurenitril bei der Reaktion mit Cyankali zwar zwei Verbindungen nebeneinander, aber kein Pyrrol. Die eine war das normale Cyanid, die andere dagegen um 1 Mol. Wasser reicher, demnach offenbar unter Übergang einer Cyan- in die Carbamido-Gruppe entstanden. Alkoholisches Kali wandelte keine der beiden in ein Pyrrol um.

¹⁾ B. 53, 2218 [1920].