

Lagert sich an $C\equiv C$ Wasserstoff an, so muß zur Spaltung der H_2 -Moleküle Energie geliefert werden, außerdem muß — wenn die C-Atome in $C\equiv C$ nicht genügend Atom-Energie besitzen¹⁾ — auch noch für die teilweise »Aufspaltung« der $C\equiv C$ -Bindung Energie geliefert werden. Andererseits liefert die Bildung von zwei C-H-Bindungen eine gewisse Menge Energie. Es läßt sich also a priori nicht entscheiden, ob Acetylen dem $C\equiv C$ gegenüber endotherm oder exotherm ist; jedenfalls aber ist es den konstituierenden Atomen gegenüber exotherm²⁾.

**381. Otto Diels, Hugo Gärtner und Richard Kaack:
Über Versuche zur Darstellung des Carbonylcyanids und
eine Methode zur Gewinnung ungesättigter Amino-säuren.**

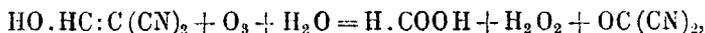
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1922.)

Bisher ist die Darstellung des Mesoxalsäurenitrils: $CO(CN)_2$ noch nicht gelungen. D. Berthelot und H. Gaudechon³⁾ behaupten zwar, bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen oder dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Cyan in sehr kleiner Menge Stoffe erhalten zu haben, die sie als Polymere des Carbonylcyanids ansprechen, doch scheint uns ihre Auffassung eines einwandfreien Beweises zu entbehren.

Da ein näheres Studium des monomeren Carbonylcyanids nach verschiedenen Richtungen hin Interesse bot, so wurde ein anderer Weg zu seiner Darstellung beschritten, der sich in der Ozonisierung geeigneter Derivate des Malonitrils zu bieten schien.

Von diesen wurde zunächst [Oxy-methylen]-malonitril, $HO.HC:C(CN)_2$, geprüft, das nach der Claisenschen Methode leicht gewonnen werden kann und sich durch höchst unangenehme physiologische Eigenschaften auszeichnet. Seine Ozonisation, die zum Mesoxalsäurenitril hätte führen sollen:



ist unter vorsichtig gewählten Versuchsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise variiert worden, ohne daß die Bildung von Mes-

¹⁾ was in der Formel $C\equiv C$ nicht zum Ausdruck kommt.

²⁾ Eine zusammenfassende Abhandlung ist in Vorbereitung und wird im Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas erscheinen.

³⁾ C. r. 156, 1766, 1900 [1920].

oxalsäurenitril festgestellt werden konnte. Nur bei einem einzigen Versuche wurde in winziger Menge die Entstehung einer Substanz beobachtet, deren Eigenschaften mit denen der gesuchten Verbindung in Einklang stehen könnten.

In Übereinstimmung mit diesem negativen Befunde führte auch die Verwendung von [Äthoxy-methylen]-cyan-essigester¹⁾, der durch Ozonisation in das Nitril der Mesoxalestersäure, $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, verwandelt werden sollte, zu keinem befriedigenden Resultat; es wurden lediglich die Spaltstücke der erwarteten Verbindung: Blausäure und Oxalsäure gefaßt. Von auffallender Widerstandsfähigkeit gegen Ozon erwies sich die Benzalverbindung des Malonitrils, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$, deren Spaltung nicht gelungen ist.

Von dem Gedanken geleitet, daß vielleicht Äthyliden- oder Methylen-malonitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CN})_2$, der Spaltung mit Ozon unter solchen Bedingungen unterliegen könnten, die der Entstehung und Isolierung des zweifellos sehr empfindlichen Mesoxalsäurenitrils günstig sind, wurde die Darstellung dieser noch unbekanntten Stoffe in Angriff genommen.

Sie ist bis jetzt nicht gelungen.

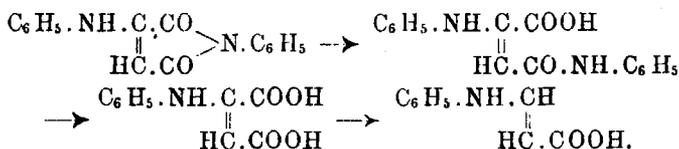
Aus Malonitril und Acetaldehyd entstehen vielmehr je nach den innegehaltenen Bedingungen zwei Verbindungen, von denen die eine als Äthyliden-bismalonitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$, die andere als 1.3-Dimethyl-cyclobutan-2.2.4.4-tetranitril, $(\text{CN})_2 \text{C} \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{C}(\text{CN})_2$, aufzufassen ist.

Auch bei der Kondensation von Formaldehyd mit Malonitril, deren Verlauf von sehr subtilen Bedingungen abhängt, scheinen sich mehrere Verbindungen zu bilden, von denen indessen vorläufig nur Methylen-bismalonitril, $(\text{CN})_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2$, gefaßt werden konnte.

Für eine Ozonisierung kommen selbstverständlich alle diese Kondensationsprodukte nicht in Betracht. — Die Oxymethylenverbindungen des Malonitrils und des Cyan-essigesters reagieren glatt mit Ammoniak und Aminen unter Bildung von Verbindungen, die sich zu einer Synthese ungesättigter Aminosäuren verwerten lassen. Näher untersucht wurde zu diesem Zwecke die aus [Äthoxy-methylen]-cyan-essigester mit Benzylamin resp. Anilin entstehenden Verbindungen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

¹⁾ de Bollemont, Bl. 25, 18.

Bei ihrer Verseifung wird nicht bloß die Ester- und die Nitrilgruppe angegriffen, sondern gleichzeitig auch noch Kohlendioxyd abgespalten. Als Endprodukte der Reaktion erscheinen demnach β -Benzylamino- resp. β -Anilino-acrylsäure: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot COOH$ und $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot COOH$. Die letztere ist bereits von A. Reissert¹⁾ aus dem Anilino-maleinsäureanil über Anilino-maleinsäureanilid und Anilino-maleinsäure dargestellt worden:



Die Ausbeuten nach dem neuen Verfahren lassen wegen der Empfindlichkeit der ungesättigten Amino-säuren sehr zu wünschen übrig.

Mit Hydrazin erhält man aus [Äthoxy-methylen]-cyan-essigester leicht den entsprechenden [Hydrazino-methylen]-cyan-essigester, $NH_2 \cdot NH \cdot CH : C[CN] \cdot CO_2 C_2H_5$, der sich als vortreffliches Charakterisierungsmittel für Aldehyde und Ketone zu bewähren scheint.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

[Äthoxy-methylen]-malonitril, $C_2H_5 O \cdot CH : C(CN)_2$.

20 g Malonitril, 46 g Orthoameisensäure-äthylester und 80 ccm frisch destilliertes Essigsäure-anhydrid werden 7 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf werden möglichst sofort etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert. Den öligen Rest überläßt man 24 Stdn. im Vakuum über Natronkalk sich selbst, wobei er zu einem dicken Brei großer, wohlausgebildeter Krystalle erstarrt. Diese werden abfiltriert, auf Ton abgepreßt, getrocknet und wiegen dann 28 g. Zur Reinigung wird das krystallinische, aber noch etwas gefärbte Rohprodukt einmal aus wenig siedendem Benzol und dann noch einmal aus einer geringen Menge heißem 95-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise schließlich 20 g dicke, farblose, glänzende, spröde Krystalle, die zur Analyse längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

¹⁾ B. 20, 3106 [1887].

0.1191 g Sbst.: 0.3226 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.0978 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 762 mm).

C₆H₆O N₂. Ber. C 59.01, H 4.91, N 22.95.
Gef. » 59.00, » 5.13, » 22.74.

Die Verbindung schmilzt bei 65—66°, nachdem etwa 2—3° vorher deutliche Sinterung eingesetzt hat. In warmem Benzol, Alkohol und Äther löst sie sich leicht und krystallisiert beim Abkühlen aus den Lösungen rasch wieder aus. Von Aceton und Essigester wird die Substanz bereits in der Kälte leicht aufgenommen. Sie besitzt sehr unangenehme physiologische Eigenschaften, erzeugt auf der Haut starke Entzündungen und ruft beim unvorsichtigem Arbeiten damit heftige Reizungen der Schleimhäute der Nase und des Rachens hervor.

[Oxy-methylen]-malonitril.

Beim Erhitzen von 1 g [Äthoxy-methylen]-malonitril mit 2 ccm Wasser schmilzt die Substanz in der Siedehitze und bildet ein gelbliches, in der Flüssigkeit herumschwimmendes Öl. Nach wenigen Augenblicken tritt indessen klare Lösung ein und diese besitzt deutlich den Geruch des Ameisensäure-äthylesters. Man überläßt nun die Flüssigkeit mehrere Tage über Schwefelsäure sich selbst, bis das Wasser verdunstet ist und sich ein farbloser, krystallinischer Rückstand abgeschieden hat. Dieser ist in eine stark saure Flüssigkeit, wohl Ameisensäure, eingebettet. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und zur Reinigung aus ganz wenig siedendem Essigester umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1522 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — 0.0814 g Sbst.: 20.8 ccm N (18°, 758 mm).

C₄H₂O N₂. Ber. C 51.06, H 2.12, N 29.77.
Gef. » 51.11, » 2.39, » 29.51.

Der Schmelzpunkt der Oxymethylenverbindung liegt bei 135°, wobei unter Gasentwicklung und Braunfärbung Zersetzung eintritt. Sie ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Äther. Von Essigester wird sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme jedoch leicht aufgenommen. Eisenchlorid gibt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Färbung.

Salzsaures Salz des [Oxy-methylen]-malonitrils.

Werden 10 g des möglichst fein gepulverften Oxymethylenkörpers mit 50 ccm rauchender Salzsäure (37-proz.) bei Zimmer-temperatur geschüttelt, so löst sich die Verbindung allmählich

auf, und im Zeitraum von etwa 20 Min. erhält man bei anhaltendem Schütteln eine klare Lösung von schwach grünlich gelber Farbe. Wird diese in Eis gekühlt, so scheidet sich bald eine reichliche Menge farbloser, kompakter Krystalle in einer Ausbeute von 5 g ab.

Diese zeigen nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 68—70°. Aus Acetonitril krystallisiert die Verbindung besonders schön in glänzenden, bei 121° unter starker Zersetzung schmelzenden Krystallnadeln.

0.1272 g Sbst.: 23.7 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1211 g Sbst.: 0.1166 g AgCl.
 $C_4H_3O_2N_3Cl$. Ber. N 21.53, Cl 26.92.
 Gef. » 21.27, » 26.99.

[Amino-methylen]-malonitril, $H_2N.CH:C(CN)_2$.

Beim Vermischen von 1 g [Äthoxy-methylen]-malonitril mit 4 ccm 25-proz. Ammoniak bildet sich unter freiwilliger Erwärmung sofort eine gelbe Lösung, und beim Abkühlen krystallisiert eine hellgelbe Substanz vom Schmp. 146° in einer Ausbeute von 0.7 g aus.

0.1116 g Sbst.: 0.2114 g CO_2 , 0.0315 g H_2O . — 0.1018 g Sbst.: 39.3 ccm N (20°, 765 mm).

$C_4H_3N_3$. Ber. C 51.61, H 3.22, N 45.16.
 Gef. » 51.66, » 3.43, » 45.30.

Ozonisierung des [Äthoxy-methylen]-malonitrils.

Die unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und der Konzentration in Eisessig angestellten Ozonisierungsversuche des [Äthoxy-methylen]-malonitrils haben zu keinem eindeutigen Resultate geführt. Aus der großen Zahl dieser Versuche möge der folgende, der wenigstens die Andeutung eines Erfolges enthält, herausgegriffen werden:

5 g [Äthoxy-methylen]-malonitril werden in 35 ccm Eisessig gelöst, die Lösung 2 Tage an der Luft aufbewahrt, dann auf 50—60° erwärmt und 5 Stdn. ein langsamer Ozonstrom hindurchgeleitet. Wird nunmehr die ozonisierte Flüssigkeit im Vakuum über Natronkalk eingedunstet, so scheiden sich in äußerst geringer Menge hübsch ausgebildete, silberglänzende Krystallwürfel ab.

Obwohl die Menge dieser Substanz zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte, so ließen sich doch immerhin einige ihrer Eigenschaften feststellen. Sie ist in Wasser leicht löslich, gibt beim Erwärmen mit verd. Alkali deutlich den Geruch nach Ammoniak, färbt sich beim Erhitzen im Glühröhrchen schwarz, wobei sich gleichzeitig ein weißes Sublimat bildet. Beim Erhitzen

auf dem Platinspatel verbrennt sie mit einer Flamme, die einen ausgesprochen blauen Kern enthält.

Ozonisierung des [Äthoxy-methylen]-cyan-essigesters.

2 g des Esters werden in 20 ccm Essigester gelöst und die Flüssigkeit bei 0° 4 Stdn. ozonisiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein stark nach Blausäure riechendes Öl, das beim Schütteln mit Wasser allmählich in Lösung geht. Säuert man die letztere mit Essigsäure an und fügt etwas Phenyl-hydrazin hinzu, so scheidet sich sofort ein gelblich-weißer, flockiger Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Kühlen der Flüssigkeit in Eis noch vermehrt. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser zersetzt sich die Verbindung beim Erhitzen bei 192–193°. — Sie ist identisch mit oxalsaurem Phenyl-hydrazin.

Ozonisierung des Benzal-malonitrils.

Eine Lösung von 5 g Benzal-malonitril in 50 ccm Eisessig wird 5 Stdn. bei 50–60° ozonisiert. Dampft man hierauf den Eisessig im Hochvakuum über Natronkalk ab, so hinterbleibt das Ausgangsmaterial in quantitativer Ausbeute.

1.3-Dimethyl-cyclobutan-2.2.4.4-tetranitril.

Wird ein Gemisch von 5 g Malonitril und 4 g Acetaldehyd bei 0° mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so erfolgt alsbald lebhafte Reaktion. Unter Aufsieden und Rotfärbung geht die ganze Menge des Malonitrils in Lösung, und schließlich erstarrt das Gemenge zu einer sirupartigen, plastischen Masse. Nachdem man diese 3 Stdn. bei 0° sich selbst überlassen hat, erwärmt man sie auf dem Wasserbade, bis sie sich vollständig in eine feste Krystallmasse verwandelt hat. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst aus sehr viel siedendem Alkohol und dann noch einmal aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt auf diese Weise 2.5–3 g kleine farblose Nadeln, die zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

0.1034 g Sbst.: 0.2460 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 0.2651 g CO₂, 0.0126 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 30.1 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1085 g Sbst.: 28.5 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₀H₈N₄. Ber. C 65.22, H 4.35, N 30.43.
Gef. » 64.91, 64.99, » 4.61, 4.57, » 30.57, 30.51,

Molekulargewichts-Bestimmungen: In 30.72 g Eisessig ergaben 0.0902 g, 0.1386 g, 0.2439 g Sbst. Depressionen von 0.065°, 0.098°, 0.165°.

C₁₀H₈N₄. Ber. M 181. Gef. M 177, 180, 188.

Die Verbindung schmilzt bei 184—185°. Sie wird von warmem Acetonitril, Eisessig und Essigester sehr leicht aufgenommen und scheidet sich aus der warmen Lösung beim Erkalten wieder in farblosen Nadeln aus. Viel schwerer löst sie sich in siedendem Alkohol, und beim Abkühlen der heißgesättigten Lösung erscheinen kleine farblose, gut ausgebildete Blättchen. In Wasser, Äther und Benzol ist sie nur sehr wenig löslich. Beim Erwärmen mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali tritt unter Ammoniak-Entwicklung Zersetzung ein.

Äthyliden-bismalonitril, $\text{CH}_3\text{.CH}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$.

Wird 1 g Malonitril, in Äthylalkohol gelöst, bei 0° mit 0.4 g Acetaldehyd und 2—3 Tropfen Piperidin versetzt, so beginnen sich nach $\frac{3}{4}$ Stdn. kleine, prismatische Krystalle abzuscheiden, die nach einiger Zeit abfiltriert und zur Entfernung des Piperidins mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser ausgewaschen werden. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Acetonitril umkrystallisiert, wobei man schöne, farblose, prismatische Krystalle erhält.

0.0934 g Sbst.: 0.2070 g CO_2 , 0.0355 g H_2O . — 0.1015 g Sbst.: 31 ccm N (20°, 769 mm). — 0.1600 g Sbst.: 48.9 ccm N (19°, 769 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4$. Ber. C 60.76, H 3.80, N 35.44.

Gef. » 60.48, » 4.01, » 35.40, 35.54.

Die Verbindung schmilzt bei 113—114°. Sie wird bereits in der Kälte leicht von Alkohol, Acetonitril und Eisessig, fast gar nicht von Benzol aufgenommen. Beim Erwärmen mit Wasser macht sich deutlich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar.

Methylen-bismalonitril.

Versetzt man eine Lösung von 4 g Malonitril in Alkohol bei 0° mit 2.32 g 40-proz. Formalin-Lösung, so scheiden sich bei 1-stündigem Stehen farblose, ziemlich große, säulenförmige Krystalle aus, deren Menge nach dem Absaugen und Auswaschen mit verd. Schwefelsäure und Wasser 1.5 g beträgt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus einem siedenden Gemisch von Acetonitril und Benzol umkrystallisiert, wobei man große, säulenförmige Prismen erhält.

0.1055 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrockn.): 0.2249 g CO_2 , 0.0269 g H_2O . — 0.1055 g Sbst.: 0.2249 g CO_2 , 0.0276 g H_2O . — 0.0972 g Sbst.: 32.7 ccm N (19°, 768 mm). — 0.0917 g Sbst.: 30.9 ccm N (19°, 768 mm).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4$. Ber. C 58.33, H 2.78, N 38.89.

Gef. » 58.29, 58.16, » 3.07, 2.93, » 39.07, 39.14.

Die Verbindung schmilzt bei 136—137°. Sie wird von Acetonitril, Eisessig und Essigester schon in der Kälte reichlich aufgenommen, weniger leicht von Alkohol, Benzol und Äther.

Sehr eigentümlich verhält sich Methylen-bismalonitril gegen heißes Wasser, doch ist es bei der Schwierigkeit, genügende Mengen des wertvollen Ausgangsmaterials zu beschaffen, nicht gelungen, die sich hierbei abspielenden Vorgänge vollständig aufzuklären. Wird eine Probe Methylen-bismalonitril mit Wasser zum Sieden erhitzt, so entsteht vorübergehend eine klare Lösung. Diese trübt sich indessen bald, und es scheidet sich ein aus spindelförmigen, kurzen Krystallen bestehender Niederschlag aus, der heiß abfiltriert und auf Ton abgeproßt, ein kreideartiges Aussehen besitzt. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt diese Substanz nicht. Sie färbt sich gegen 130° dunkel und erst bei etwa 192—195° ist sie völlig geschmolzen. (Substanz I.)

Wird das Filtrat von dieser Verbindung noch 5—10 Min. erhitzt, so beginnen sich abermals Krystalle, aber von ganz anderem Habitus, auszuscheiden. Sie bilden glänzende, längliche, ausgezackte Blättchen, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr erst gegen 200° färben und bei 231—233° schmelzen. (Substanz II.)

Die beiden Verbindungen I und II sind zwar analytisch gleich zusammengesetzt, unterscheiden sich aber, abgesehen vom Schmelzpunkt, auch sonst nicht unbeträchtlich von einander. Verbindung I löst sich in der Kälte spielend in Soda unter allmählicher Färbung, beim Erwärmen der Lösung tritt ohne Ammoniak-Entwicklung Zersetzung ein. Substanz II wird dagegen von kalter Natriumcarbonat-Lösung überhaupt nicht aufgenommen, in der Wärme erfolgt Lösung, aber unter Abspaltung von Ammoniak.

In starken, wäßrigen Alkalien lösen sich beide Substanzen auf.

Substanz I: 0.0949 g Sbst.: 30.1 ccm N (19°, 762 mm). — Substanz II: 0.1181 g Sbst.: 0.2438 g CO₂, 0.0341 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 33.3 ccm N (19°, 760 mm). — 0.0916 g Sbst.: 29.4 ccm N (19°, 762 mm).

Gef. I.

N 36.6.

» II. C 56.3, 55.9, H 3.2, 3.4, » 37.1, 37.0.

[Benzylamino-methylen]-cyan-essigsäure-äthylester.

Wird 1 Mol. [Äthoxy-methylen]-cyanessigester in 95-proz. Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Benzylamin versetzt, so erwärmt sich die Lösung stark, und nach einiger Zeit fallen Krystalle aus, die aus dicken, weißen Nadeln bestehen. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 90% d. Th.

0.1058 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 19.3 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₃H₁₄O₂N₂. Ber. C 67.82, H 6.09, N 12.17.
Gef. » 67.61, » 5.97, » 12.23.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 103—104°.

β-Benzylamino-acrylsäure.

23 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Esters werden in 300 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm 96-proz. Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis — nach etwa 28 Stdn. — der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Bereits während des Siedens scheidet sich das Natriumsalz einer organischen Säure ab, das nach dem Erkalten abgesaugt wird. Das Filtrat davon liefert beim Eindampfen einen Rückstand, der mit dem zuerst abgeschiedenen Salz identisch ist. Das Salz wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit 50-proz. Essigsäure genau neutralisiert, dann wieder mit wenigen Tropfen Essigsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Die Äther-Auszüge werden vereinigt, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei geht unter 12 mm bei 105—106° ein hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl über, das bald zähflüssig wird und schließlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und aus wenig siedendem Acetonitril umkrystallisiert. Dabei erhält man kleine, weiße, sich fettig anfühlende Blättchen vom Schmp. 97—98°, die, im Vakuum erhitzt, sublimieren und in fast allen Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich sind.

0.1472 g Sbst.: 0.3654 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 0.0630 g Sbst.: 4.4 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1654 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.80, H 6.22, N 7.91.
Gef. » 67.72, » 6.45, » 7.97, 8.23.

0.1650 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 8.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.1142 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 6.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 176.8 resp. 178.4. Ber. für C₁₀H₁₁O₂N: 177.

Die Säure bildet mit Silbernitrat ein Silbersalz und liefert mit Bromwasser ein Additionsprodukt.

β-Anilino-acrylsäure.

Eine Lösung von 21.6 g [Anilino-methylen]-cyan-essigeste in 150 g 96-proz. Alkohol wird mit einer solchen von 4.6 g Natrium in 100 ccm 96-proz. Alkohol 30 Stdn. auf dem Wasserbade am

Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht in der gleichen Weise, wie dies bei der Darstellung der β -Benzylamino-acrylsäure beschrieben worden ist, doch wird die Reinigung des Reaktionsproduktes auf andere Weise bewerkstelligt. Der beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird mit starker Natronlauge versetzt, das Natriumsalz aus Alkohol umkrystallisiert, in wenig Wasser gelöst und mit 50-proz. Essigsäure gefällt. Die Ausbeute ist nur gering, und die beim Umkrystallisieren entstehenden Verluste sind beträchtlich.

0.1742 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 762 mm).

C₉H₉O₂N. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 65.87, » 5.90, » 8.28.

Zusammensetzung, Eigenschaften und der bei 156° liegende Schmelzpunkt der Verbindung beweisen die Identität mit einem bereits von A. Reissert (l. c.) beschriebenen Produkte.

[Hydrazino-methylen]-cyan-essigsäure-äthylester.

Werden 6 g [Äthoxy-methylen]-cyan-essigester mit der molekularen Menge Hydrazin-Hydrat allmählich unter sehr guter Kühlung vermischt, so entsteht unter starker Erwärmung eine gelbe Flüssigkeit, die bei guter Kühlung zähflüssiger wird und endlich zu einer anscheinend amorphen Masse erstarrt. Zur Reinigung wurde diese mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, wobei feine, weiße Nadeln vom Schmp. 96—97° erhalten werden.

0.1278 g Sbst.: 0.2178 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 24.35 ccm N (17°, 761 mm).

C₆H₉O₂N₃. Ber. C 46.35, H 5.81, N 27.10.
Gef. » 46.49, » 6.02, » 26.99.

Kondensation des [Hydrazino-methylen]-cyan-essigsäure-äthylesters mit Aceton zu der Verbindung:
(CH₃)₂C:N.NH.CH:C(CN).CO₂C₂H₅.

Löst man den Ester unter Erwärmen in Aceton, so fällt auf Zusatz von Wasser ein hellgelbes Öl aus, das bald krystallinisch wird und sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in hübsch ausgebildeten Rhomboedern vom Schmp. 78—79° abscheidet.

0.1552 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 35.0 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₁₃O₂N₃. Ber. C 55.38, H 6.67, N 21.54.
Gef. » 55.26, » 6.95, » 21.50.