

**129. Erich Benary, Helene Soenderop¹⁾ und Erich Bennewitz²⁾:
Über Oxalsäure-Derivate des Benzo- und *p*-Toluacetodinitrils.**

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

(Eingegangen am 26. Februar 1923.)

Wie beim Diacetonitril gezeigt³⁾, kondensiert sich dieses mit Oxal-ester in Gegenwart von Natriumäthylat zu einem *N*-Derivat, während Einwirkung von Oxal-esterchlorid und Pyridin ein isomeres *C*-Derivat liefert. Demzufolge war anzunehmen, daß auch die von E. v. Meyer⁴⁾ aus Benzo- und *p*-Toluacetodinitril mit Oxal-ester gewonnenen Kondensationsprodukte entgegen seiner Auffassung *N*-Derivate sein würden. Dies ist in der Tat der Fall. Auch hier entstehen nach dem Pyridin-Verfahren isomere *C*-Derivate, deren Verhalten dem aus Diacetonitril entspricht. So liefert das *C*-Äthoxalyl-benzoacetodinitril mit Phenyl-hydrazin ein entsprechendes Pyrazol-Derivat (I), bei dem die Verseifung der Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe allerdings nicht gelang, da dabei nur Umwandlung in die Carbamido-gruppe erfolgte. Bei der *p*-Tolylverbindung resultierte in alkoholischer Lösung das Homologe von I, dagegen in essigsaurer ein Gemisch von diesem mit der zugehörigen Carbamidoverbindung. Letztere ließ sich auch in diesem Falle nicht weiter verseifen. Oxydation mit Permanganat und Aceton verwandelte das Pyrazol I in die Säure II, die beim Verseifen in die bekannte 1.3-Diphenyl-pyrazol-4.5-dicarbon-säure⁵⁾ überging; das entsprechende Pyrazol aus der *p*-Tolylverbindung gab bei der Oxydation eine entsprechende Cyancarbonsäure. Im Gegen-satz zu den *C*-Äthoxalylderivaten lieferte das *N*-Äthoxalyl-benzoaceto-dinitril beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung nur das auch aus dem Benzoacetodinitril damit direkt erhältliche 1.3-Di-phenyl-imido-pyrazolin vom Schmp. 129.50⁶⁾ und die *p*-Tolylverbin-dung das aus *p*-Toluacetodinitril gewonnene 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-5-imido-pyrazolin⁷⁾ vom Schmp. 169⁰, also unter Abspaltung des Säure-restes. Die von E. v. Meyer beschriebenen aus den *N*-Verbindungen er-haltenen Produkte sind dementsprechend umzubenennen.

Eingehender untersucht wurde die Verseifung der *C*-Äthoxalyl-benzo- und -*p*-toluacetodinitrile im Hinblick auf das Verhalten des Äthoxalyl-diacetonitrils, bei dem die zugehörige Carbonsäure sich als sehr unbeständig erwies, indem sie leicht zu einem Imido-lacton sich isomerisierte³⁾. Ganz Ähnliches wurde bei der *p*-Tolylverbindung beobachtet. Verseifung mit Alkali und Ansäuern ergab das soda-unlösliche Imido-lacton (III), ebenso Einwirkung von konz. Salzsäure. Dessen Umwandlung in die Säure war nicht möglich, dagegen gelang deren Darstellung über das Kupfersalz, das nach alkalischer Verseifung und Neutralisation

1) Inaug.-Dissertat., Berlin 1916.

2) Inaug.-Dissertat., Berlin 1923. Die ersten Versuche mit Benzoacetodinitril hat H. Soenderop, die Weiterführung und die Versuche mit *p*-Toluacetodinitril hat E. Bennewitz ausgeführt.

3) Benary und Schmidt, B. 54, 2157 [1921]. 4) J. pr. [2] 90, 18 [1914].

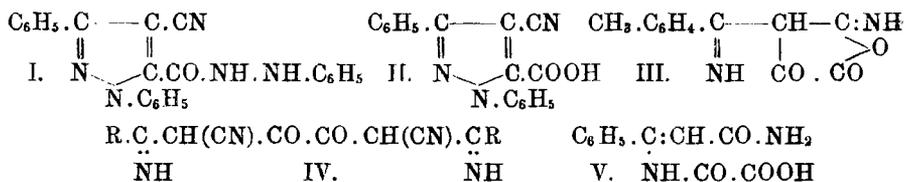
5) Knorr und Duden, B. 26, 114 [1893].

6) Seidel, J. pr. [2] 58, 137 [1898]. 7) Seidel, J. pr. [2] 58, 144 [1898].

der Lösung mit Kupferacetat ausfiel. Etwas anders lagen die Verhältnisse beim *C*-Äthoxalyl-benzoacetodinitril. Hier entstand bei alkalischer Verseifung beim Ansäuern ein Produkt, das zunächst wegen seiner Löslichkeit in Sodalösung als echte Carbonsäure angesehen wurde. Es hat sich aber gezeigt, daß es in Wahrheit das Imido-lacton vorstellt, das in diesem Falle nur leicht zur Säureform aufgespalten wird. Denn Einwirkung von konz. Salzsäure veränderte nicht und ferner ließ sich auch hier das Kupfersalz der Säure isolieren, dessen Zerlegung zur isomeren freien Carbonsäure führte. Mineralsäure verwandelte diese auch hier sofort in das Imido-lacton. Läßt man auf dieses Phenyl-hydrazin einwirken, so entsteht daraus das Phenyl-hydrazid der freien Säure. Ähnlich wird auch bei der *p*-Tolylverbindung der Imido-lacton-Ring aufgespalten unter Bildung der dem Pyrazol I entsprechenden Carbamido-binding.

Gepüft wurde noch das Verhalten von Diacetonitril⁸⁾ und Benzoacetodinitril gegen Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin. Hier entstanden die normalen Kupplungsprodukte entsprechend Formel IV. Daß *C*-Derivate vorlagen, ergab sich aus der Reaktion mit Phenyl-hydrazin, wobei im Falle des Benzoacetodinitrils das Pyrazol I resultierte, offenbar unter Abspaltung von einem Mol. Benzoacetodinitril. Beim Diacetonitril verlief die Reaktion analog.

Somit ist für die von E. v. Meyer beschriebenen durch Ester-Kondensation erhaltenen Verbindungen aus Dinitrilen der Nachweis geführt, daß *N*-Derivate vorliegen, ausgenommen die Kondensationsprodukte mit Ameisensäure-ester. Es wäre auffallend, daß dieser Ester eine Ausnahmestellung einnehmen sollte. Die Angaben v. Meyers bedürfen auch hier der Nachprüfung, die gelegentlich vorgenommen werden soll.



Beschreibung der Versuche.

C-Äthoxalyl-benzoacetodinitril,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (: \text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Entsteht beim Zutropfen von 10 g mit dem gleichen Volumen verdünntem Oxalesterchlorid zu einer Lösung von 10 g Benzoacetodinitril, 7 g Pyridin und 100 ccm absol. Äther. $\frac{1}{4}$ Stde. wurde die hellgelbe Masse sich selbst überlassen, dann Eiswasser zugegeben und das ausgeschiedene Produkt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute ca. 56% der Theorie. Aus verd. Alkohol gewinnt man 6-seitige glänzende Platten, die sich unter Braunfärbung und Aufschäumen bei 165—167° zersetzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, Holzgeist, Essigester, Chloroform und Eisessig, darin mit gelber Farbe, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

⁸⁾ Versuch mit Max Schmidt.

0.1051 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₃H₁₂O₃N₂. Ber. C 63.90, H 4.96, N 11.48.
Gef. » 63.68, » 5.00, » 11.37.

Erhitzt man die Verbindung mit Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure im Wasserbade, so entsteht im Verlaufe von ¼ Stde. ein dicker Brei von Nadeln des 1.3-Diphenyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazids (I); aus wenig kochendem Alkohol gewinnt man es in weichen verfilzten Nadeln, die bei 215—216° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0.1105 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 0.3937 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 756 mm).

C₂₃H₁₇ON₅. Ber. C 72.79, H 4.76, N 18.50.
Gef. » 73.01, 72.26, » 4.76, » 18.50.

Das Hydrazid ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol, Holzgeist, Essigester, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine vorübergehende violette Färbung. Mit kalter Natronlauge erfolgt unter teilweiser Lösung tiefrote Färbung. Das Hydrazid entsteht auch in alkoholischer Lösung, jedoch mit geringerer Ausbeute.

1.3-Diphenyl-4-carbamido-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazid

entsteht beim mehrstündigem Kochen des Hydrazids I mit *n*-Natronlauge. Ammoniak-Entwicklung trat dabei nicht ein. Das Gemisch färbte sich allmählich unter Lösung kirschrot, später gelb. Die filtrierte Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag, der aus Alkohol in weißgrauen Nadelchen sich abschied, die unter Gelbfärbung bei 269° schmolzen.

0.1706 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1319 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₃H₁₉O₂N₅. Ber. C 69.49, H 4.82, N 17.64.
Gef. » 69.22, » 4.85, » 17.67.

Die Substanz ist unlöslich in kalter Sodalösung, dagegen leicht löslich in kalter Natronlauge. In ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure erzeugt Eisenchlorid eine violette Färbung. Sie ist mäßig löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigester, Aceton, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Äther und Chloroform.

1.3-Diphenyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure (II).

Fügt man zu einer Lösung von 6 g des Hydrazids I in Aceton eine solche von 2 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Aceton, so erfolgt schon in der Kälte Oxydation. Nach 2—3 Stdn. wurde das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen. Aus der Lösung fällte Mineralsäure weiße Flocken, die aus Alkohol feine Nadeln bildeten, die bei 216—217° unter Gasentwicklung schmolzen.

0.1303 g Sbst.: 0.3373 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 14.7 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₇H₁₁O₂N₃. Ber. C 70.57, H 3.83, N 14.53.
Gef. » 70.60, » 3.93, » 14.66.

Die Säure ist leicht löslich in Sodalösung, Natronlauge, Alkohol, Äther und heißer Essigsäure, unlöslich in Benzol und Petroläther. Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit 10-proz. Natronlauge entwich Ammoniak, beim Ansäuern fiel eine Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure bei 197° unter Kohlendioxyd-Entwicklung schmolz und sich als identisch mit der 1.3-Diphenyl-pyrazol-4.5-dicarbon-säure³⁾ erwies, deren Schmp. zu 190° angegeben wird. Im übrigen waren die Eigenschaften die gleichen, wie für die Säure angegeben.

Oxalyl-bis-benzoacetodinitril.

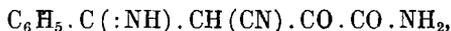
7 g Benzoacetodinitril und 4.3 g Pyridin wurden in absol. Äther gelöst und unter Kühlung im Kältegemisch 3.2 g Oxalylchlorid, mit dem doppelten Vol. absol. Äther verdünnt, unter kräftigem Schütteln zugetropfelt. Es schied sich ein gelber Sirup ab, der nach Zusatz von Wasser rasch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol schmolz das Produkt bei 217—218° unter Dunkelbraunfärbung und Zersetzung.

0.0849 g Sbst.: 0.2197 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.0810 g Sbst.: 11.62 ccm N (21°, 756 mm).

C₂₀H₁₄O₂N₄. Ber. C 70.36, H 4.14, N 16.42.
Gef. » 70.57, » 4.27, » 16.32.

Die Substanz löst sich schwer in Aceton, Alkohol, Holzgeist, nicht in Benzol, Äther und Petroläther. Beim Erwärmen in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade wurde das Hydrazid I erhalten.

Benzoacetodinitril-*C*-oxalsäureamid,



entsteht aus *C*-Äthoxalyl-benzoacetodinitril beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak unter vorübergehender Blutrotfärbung der Lösung. Aus Eisessig bildet es glänzende Blättchen, die sich von 198° an allmählich zersetzen und bei 212—213° vollkommen unter Schwarzfärbung schmelzen. Das Amid löst sich schwer in Eisessig, kaum in Alkohol, nicht in Äther, Benzol, Aceton und Petroläther.

0.1304 g Sbst.: 0.2932 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₁H₉O₂N₃. Ber. C 61.38, H 4.22, N 19.53.
Gef. » 61.32, » 4.41, » 19.56.

Benzoacetodinitril-oxalsäure-imido-lacton.

Beim Stehen von *C*-Äthoxalyl-benzoacetodinitril mit *n*-Natronlauge in berechneter Menge erfolgt allmählich Lösung. Verd. Salzsäure fällte daraus das Imido-lacton, das aus viel siedendem Alkohol glänzende, viereckige Blättchen lieferte, die bei 272° unter Braunfärbung und Zersetzung schmolzen.

0.1115 Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 13.5 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₁H₉O₃N₂. Ber. C 61.09, H 3.73, N 12.97.
Gef. » 60.81, » 4.04, » 12.75.

³⁾ Knorr und Duden, l. c.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol, Holzgeist, nicht in Wasser, Äther, Essigester, Benzol, Chloroform und Petroläther. Kalte verd. Sodalösung nimmt ziemlich leicht auf. Beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure scheidet sich allmählich das *C*-Benzoacetodinitril-oxalsäure-phenylhydrazid $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ab. Ein in ganz geringer Menge gebildetes Nebenprodukt — vierseitige, gelbe Blättchen vom Schmp. 130—134° — entfernt man durch Waschen mit Alkohol. Das Phenylhydrazid scheidet sich aus Alkohol in verfilzten Nadelchen ab, die bei 279—280° unter Braunfärbung schmolzen. Die Verbindung ist unlöslich in kalter Sodalösung und verd. Natronlauge. In der Lösung in konz. Schwefelsäure bewirkt Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung. Aceton und Holzgeist lösen mäßig, schwer Eisessig und Alkohol, nicht Wasser Äther, Benzol, Essigester, Chloroform und Petroläther.

0.1100 g Sbst.: 0.2687 g CO_2 , 0.0489 g H_2O . — 0.0884 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 66.63, H 4.61, N 18.30.
Gef. » 66.62, » 4.97, » 18.07.

Benzoacetodinitril-*C*-oxalsäure.

Bei einem Versuch, die Säure aus dem Ester durch Erhitzen mit Wasser auf 60—70° herzustellen, wurde das Ammoniumsalz der Säure gewonnen, als die Lösung im Vakuum eingedampft und der ölförmige Rückstand mit Aceton behandelt wurde. Dabei erstarrte er und ließ sich aus wenig Wasser mit Aceton fällen.

0.2559 g Sbst.: 40.66 ccm N (21°, 762 mm).

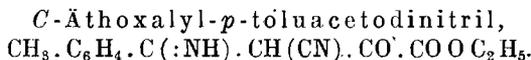
$C_{11}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 18.21.

Das Salz schmolz unter Zersetzung bei 181—183°. Aus seiner Lösung fällte Kupferacetat das dunkelgrüne voluminöse Kupfersalz der Säure, das, mit Mineralsäure zerlegt, sofort das Imido-lacton lieferte. Die Herstellung des Kupfersalzes gelingt einfacher, wenn man nach dem Verseifen der Äthoxalylverbindung mit *n*-Natronlauge (s. o.) mit wenig Essigsäure neutralisiert und sofort Kupferacetat-Lösung hinzufügt. Zerlegung des Salzes mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung führte nicht zu der gewünschten Säure, beim Eindampfen der Lösung im Vakuum hinterblieb ein gelber, sirupöser Rückstand, aus dem sich mit absol. Alkohol Oxalsäure abscheiden ließ. Verdunsten der alkoholischen Lösung lieferte eine geringe Menge breiter Prismen, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 106—109° schmolzen und sich in Wasser, Alkohol, Aceton und heißem Benzol lösten, jedoch mit Säuren kein Imido-lacton lieferten. Dagegen führte die Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in Äther zum Ziel. Beim Verdunsten der Ätherlösung schied sich ein festes Produkt, das mit Aceton gewaschen, bei 132° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmolz, in Sodalösung sehr leicht löslich war und mit Mineralsäure in das Imido-lacton übergieng. Die Säure löst sich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol allmählich unter Zersetzung, beim Eindunsten hinterbleibt ein Sirup. Warmes Aceton bewirkt Lösung und Zersetzung.

0.1023 g Sbst.: 0.2282 g CO_2 , 0.0332 g H_2O . — 0.0947 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{11}H_8O_3N_2$. Ber. C 61.09, H 3.75, N 12.97.
Gef. » 60.84, » 3.63, » 12.74.

N-Äthoxalyl-benzoacetodinitril vom Schmp. 90¹⁰). Der daraus gewonnenen Säure vom Schmp. 259° ist die Formel V zuzuerteilen, ebenso ist das Amid vom Schmp. 199° als *N*-Derivat zu schreiben.



8 g *p*-Toluacetodinitril wurden mit 5.5 g Pyridin in absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung 7 g Oxalesterchlorid, mit Äther verdünnt, zugetropft. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen auf Wasserzusatz erstarrte. Nach dem Waschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol und Äther wurde er aus Alkohol umkrystallisiert. Daraus erhält man lange, farblose Nadeln, die bei 132—133° unter Zersetzung schmolzen. Ein weiterer Teil der Substanz hinterließ beim Verdunsten der Ätherschicht.

0.1049 g Subst.: 0.2502 g CO₂, 0.1530 g H₂O. — 0.1288 g Subst.: 12.2 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₄O₃N₂. Ber. C 65.09, H 5.47, N 10.85.
Gef. » 65.05, » 5.65, » 10.76.

Die Substanz ist in der Kälte mäßig, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, 50-proz. Essigsäure und viel Äther, nicht in Wasser und Petroläther. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schied sich das 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazid aus, das aus Alkohol in weichen seidenglänzenden Nadeln krystallisierte, die bei 224—225° schmolzen.

0.1011 g Subst.: 0.2721 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1063 g Subst.: 16.6 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₄H₁₉O₃N₅. Ber. C 73.25, H 4.87, N 17.81.
Gef. » 73.41, » 3.01, » 17.99.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, mäßig in Toluol, nicht in Petroläther und Ligroin. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure wird von Eisenchlorid violett gefärbt. Bei 1-stündigem Erhitzen mit 5-proz. Kalilauge ging das Nitril in die entsprechende Carbamidverbindung, das

1-Phenyl-3-*p*-tolyl-4-carbamido-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazid

über. Dieses entsteht auch neben dem Pyrazolnitril beim Erhitzen von *C*-Äthoxalyl-*p*-toluacetodinitril in 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin. Im Laufe von etwa $\frac{1}{4}$ Stde. erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, bei dessen Auskochen mit Alkohol das Nitril in Lösung geht. Aus viel Eisessig krystallisierte die Carbamidverbindung in Nadelchen, die bei 266—268° schmolzen. Die Substanz ist außer in Pyridin und viel Eisessig in organischen Mitteln unlöslich.

0.1115 g Subst.: 0.2856 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1964 g Subst.: 28.7 ccm N (20°, 765 mm).

C₂₄H₂₁O₃N₅. Ber. C 70.04, H 5.14, N 17.03.
Gef. » 69.86, » 5.34, » 16.91.

¹⁰) vergl. E. v. Meyer, l. c.

1-Phenyl-3-*p*-tolyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure.

Die Säure entsteht aus dem Cyan-pyrazol-phenylhydrazid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton, wie bei dem entsprechenden Hydrazid I beschrieben. Nach 2—3 Stdn. wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die Säure krystallisiert aus verd. Alkohol in mikroskopisch kleinen Nadeln, die bei 208—209° schmolzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißer 50-proz. Essigsäure, nicht in Benzol und Petroläther.

0.1193 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 16.7 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₃H₁₃O₂N₃. Ber. C 71.26, H 4.32, N 13.86.
Gef. » 71.34, » 4.37, » 13.82.

p-Toluacetodinitril-*C*-oxalsäureamid

scheidet sich beim Stehen der Äthoxalylverbindung mit alkoholischem Ammoniak allmählich aus. Es beginnt bei 175° unter Braunfärbung sich zu zersetzen und schmilzt unter Schwarzfärbung völlig bei 195—196°.

0.1193 g Sbst.: 0.2741 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 17.1 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₂H₁₁O₂N₃. Ber. C 62.86, H 4.84, N 18.34.
Gef. » 62.67, » 4.89, » 18.34.

Das Amid ist in kalten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, sehr schwer in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther. In essigsaurer Lösung reagiert es mit Phenylhydrazin ebenso wie der Ester. Beim Kochen mit Wasser entstand unter teilweiser Zersetzung das Ammoniumsalz der *p*-Toluacetodinitril-oxalsäure.

p-Toluacetodinitril-*C*-oxalsäure-imido-lacton

bildet sich beim Schütteln von *C*-Äthoxalyl-*p*-toluacetodinitril mit *n*-Natronlauge und Ansäuern mit Mineralsäure, oder beim Stehen mit konz. Salzsäure neben etwas Oxalsäure. Aus viel Essigsäure oder Eisessig gewinnt man feine Nadeln, die bei 301° verkohlten.

0.1252 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₂H₁₀O₃N₂. Ber. C 62.59, H 4.38, N 12.17.
Gef. » 62.74, » 4.32, » 12.13.

Das Lacton ist sehr wenig löslich in Alkohol, Wasser, verd. Essigsäure und Eisessig, sonst unlöslich. Sodalösung und Ammoniak nehmen es nicht auf. Mit Phenylhydrazin im Wasserbade entstand 3-*p*-Tolyl-4-carbamido-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazid.

p-Toluacetodinitril-*C*-oxalsäure.

Wie bei der Benzoverbindung entsteht auch hier beim Kochen mit Wasser aus der Äthoxalylverbindung das Ammoniumsalz der Säure. Der Rückstand nach dem Eindampfen im Vakuum wurde mit Aceton ausgekocht, dann das Ungelöste mit Alkohol behandelt, wobei Ammoniumoxalat zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung fällte Äther das Salz, das unter Gasentwicklung und Braunfärbung bei 165—166° schmolz.

0.1684 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₃N₃. Ber. C 58.22, H 5.29.
Gef. » 58.29, » 5.15.

Mineralsäure schied aus seiner Lösung in Wasser das Imidolacton ab. Die Darstellung der Säure gelingt am einfachsten, wie bei der Benzoverbindung über das analog erhältliche, voluminöse, dunkelgrüne Kupfersalz. Beim Zerlegen des Salzes in Äther und Verdunsten der Lösung schied sich die Säure gelblich aus, beim Waschen mit Aceton wurde sie farblos. Sie schmolz unter lebhafter Gasentwicklung und Rotfärbung bei 149°. Die Säure löst sich leicht in Sodalösung, Mineralsäure verwandelt sie in das Imidolacton.

0.0984 g Subst.: 0.2245 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1059 g Subst.: 11.0 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₂H₁₀O₃N₂. Ber. C 62.39, H 4.38, N 12.17.
Gef. » 62.22, » 4.42, » 11.92.

N-Äthoxalyl-*p*-toluacetodinitril, Schmp. 142°¹¹⁾.

Das daraus erhaltene Amid vom Schmp. 206° und die Säure vom Schmp. 283° sind gleichfalls als *N*-Derivate zu formulieren.

C-Oxalyl-bis-diacetonitril.

8.2 g Diacetonitril und 8.3 g Pyridin wurden in 100 ccm Äther gelöst und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren 6.3 g Oxalylchlorid, mit Äther verdünnt, zugetropft. Auf Wasser-Zusatz schied sich eine braune krystallinische Substanz ab, die aus viel Methylalkohol kleine, vierkantige Prismen bildete, die im Capillarrohr von 195° an langsam verkohlten.

0.1221 g Subst.: 0.2468 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1069 g Subst.: 23.8 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₄. Ber. C 55.03, H 4.60, N 25.69.
Gef. » 55.14, » 4.87, » 25.69.

Die Substanz entsteht auch bei Abwesenheit von Pyridin. Sie ist wenig löslich in den Alkoholen und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Aceton, Äther, Essigester, Chloroform und Toluol. Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bewirkt Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure-phenylhydrazid.

¹¹⁾ vergl. E. v. Meyer, l. c.