

HEINRICH HELLMANN und KARL SEEGMÜLLER

METHYLEN-BIS-CYANESSIGESTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 24. Januar 1957)

Methylen-bis-cyanessigester wird aus Cyanessigester und Formaldehyd mit Triäthylamin als Kondensationsmittel in 60-proz. Ausbeute rein erhalten.

Während Methylen-bis-malonester und Methylen-bis-acetessigester auf einfache Weise mit guten Ausbeuten dargestellt werden können, gibt es unseres Wissens keine brauchbare Vorschrift für die Synthese des Methylen-bis-cyanessigesters. Methylen-bis-malonester ist durch Umsetzung von Malonester mit Formalin in Gegenwart von sek. Aminen wie Diäthylamin und Piperidin unter Eiskühlung¹⁾ oder auch aus Malonester und Paraformaldehyd mit alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur zugänglich²⁾. Methylen-bis-acetessigester kann durch Kondensation von Acetessigester und Formaldehyd (als Formalin) mit Hilfe von Diäthylamin bzw. Piperidin³⁾ oder auch ohne jedes Kondensationsmittel⁴⁾ dargestellt werden. Methylen-bis-cyanessigester (II) ist auf analoge Weise nicht darstellbar. „Zwar können“, wie schon K. AUWERS und J. F. THORPE⁵⁾ berichten, „in der gleichen Weise wie zwei Reste Malonsäureester auch Cyanessigesterreste durch Formaldehyd und Diäthylamin verknüpft werden, doch treten bei dieser Reaktion in erheblicher Menge Nebenprodukte auf“. Das Reaktionsprodukt besteht in erster Linie aus Polymeren des Methylen-monocyanessigesters (α -Cyan-acrylester) (I)^{6,7)}. A. HIGSON und J. F. THORPE⁸⁾ teilen allerdings mit, daß Methylen-bis-cyanessigester durch Umsetzung von Formaldehyd-cyanhydrin mit Cyanessigester und Natriumäthylat als Kondensationsmittel in 75–80-proz. Ausbeute darstellbar sei; die mehrfache Nacharbeitung dieser Vorschrift hat jedoch in unserem Laboratorium zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Da wir für die Untersuchung von Formaldehyd-Cyanessigester-Kondensationsprodukten größere Mengen an Methylen-bis-cyanessigester benötigten, haben wir systematische Versuche zur Auffindung einer zuverlässigen und ergiebigen Synthese unternommen. Es lag nahe, Cyanessigester durch Michael-Reaktion an α -Cyan-acrylester, welcher durch Depolymerisation des Reaktionsproduktes aus Cyanessigester, Formaldehyd und sek. Amin leicht gewonnen werden kann^{6,7)}, zu addieren:



1) H. MEERWEIN und W. SCHÜRMAN, Liebigs Ann. Chem. 398, 215 [1913].

2) K. N. WELCH, J. chem. Soc. [London] 1931, 673.

3) E. KNOEVENAGEL und A. KLAGES, Liebigs Ann. Chem. 281, 94 [1894].

4) P. RABE und F. RAHM, Liebigs Ann. Chem. 332, 10 [1904].

5) Liebigs Ann. Chem. 285, 322, Anm. 5 [1895].

6) A. E. ARDIS (B. F. Goodrich Co.), Amer. Pat. 2467926; C. A. 43, 6222c [1949].

7) F. B. JOYNER und G. F. HAWKINS (Eastman Kodak Co.), Amer. Pat. 2721858; C. A. 50, 2204a [1956].

8) J. chem. Soc. [London] 89, 1458 [1906].

Aber alle Bemühungen in dieser Richtung blieben erfolglos infolge der außerordentlichen Polymerisationsfreudigkeit des α -Cyan-acrylesters in Gegenwart basischer Kondensationsmittel. Selbst wenn man den α -Cyan-acrylester langsam in den mit wenig Amin versetzten Cyanessigester eintropfen ließ (um den Cyan-acrylester auf diese Weise ständig gegenüber dem Cyanessigester im Unterschuß zu halten), polymerisierte er sich momentan, ohne daß der Cyanessigester bei der Reaktion zum Zuge kam.

Zu einem befriedigenden Ergebnis führten die Versuche der Kondensation von Cyanessigsäure-äthylester mit Formalin bei Verwendung von *tert. Aminen* als Kondensationsmittel, wobei sich besonders das Triäthylamin bewährte. Methylen-bis-cyanessigester wurde auf diese Weise in 61-proz. Ausbeute erhalten. Beim Methylen-bis-cyanessigsäure-methylester war die Ausbeute geringer (40%). Die Darstellung der Methylen-bis-cyanessigester nach der im Versuchsteil ausführlich gegebenen Vorschrift ist sehr einfach; zur Erzielung befriedigender Ausbeuten müssen jedoch die angegebenen Reaktionszeiten und Temperaturen unbedingt eingehalten werden.

Zur Sicherung der Konstitution wurden die erhaltenen Methylen-bis-cyanessigester durch 8-stdg. Kochen mit der 4fachen Menge an konz. Salzsäure verseift und zu Glutarsäure decarboxyliert, welche durch Schmp. und Misch-Schmp. (96–97°) mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. α, α' -Dicyan-glutarsäure-diäthylester (*Methylen-bis-cyanessigsäure-äthylester*): Das Gemisch von 56.5 g (0.5 Mol) *Cyanessigsäure-äthylester* und 2.5 ccm Triäthylamin wird unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung innerhalb von 45 Min. tropfenweise mit 22.5 g (0.3 Mol) 40-proz. *Formalin* versetzt. Nach 8-stdg. Rühren bei -5° läßt man das milchig und zähflüssig gewordene Gemisch 12–15 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Dabei erfolgt eine Trennung in eine schwerere viscosa, schwach gelbe organische und eine leichtere wäbr. Schicht. Die organische Phase wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und zuerst mit CaCl_2 , dann mit P_2O_5 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers i. Vak. bleibt ein gelbstichiges viscoses Öl zurück, welches i. Hochvak. fraktioniert destilliert wird. Der *Methylen-bis-cyanessigsäure-äthylester* wird als farbloses dickflüssiges Öl vom Sdp._{0.05} 136–139° erhalten. Ausb. 36.3 g (61% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (238.2) Ber. C 55.45 H 5.92 N 11.76 Gef. C 55.42 H 6.00 N 11.81

2. α, α' -Dicyan-glutarsäure-dimethylester (*Methylen-bis-cyanessigsäure-methylester*): 44.5 g (0.5 Mol) *Cyanessigsäure-methylester* und 22.5 g (0.3 Mol) 40-proz. *Formalin* werden mit Triäthylamin als Kondensationsmittel umgesetzt, wie unter 1. beschrieben. Die analog durchgeführte Aufarbeitung unterscheidet sich darin, daß die ölige organische Phase hier in Chloroform (an Stelle von Äther) aufgenommen werden muß.

Sdp._{0.01} 133–135°. Ausb. 20.1 g (40% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (210.2) Ber. C 51.42 H 4.80 N 13.33 Gef. C 51.68 H 4.90 N 13.53