

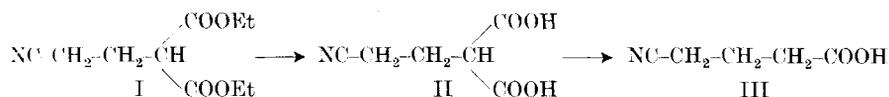
266. Eine neue Synthese der γ -Cyanbuttersäure

von J. A. Rumpf.

(27. VIII. 52.)

γ -Cyanbuttersäure (III) wurde erstmals von *Dieckmann*¹⁾ durch thermische Spaltung von α -Oximidoadipinsäure erhalten. Neben der äusserst hygroskopischen Säure III vom ungefähren Smp. 45° fand er unter anderem Glutarsäureimid, dessen Bildung durch längeres und stärkeres Erhitzen noch begünstigt wurde. Eine gangbare Herstellungsmethode für γ -Cyanbuttersäure (III) wurde erst von *Ives & Sames*²⁾ angegeben, und zwar aus Vinyllessigsäure über die γ -Brombuttersäure. Die Vinyllessigsäure ist aber schwer zugänglich und die Ausbeute nach dieser Methode schlecht.

γ -Cyanbuttersäure (III) lässt sich, wie gefunden wurde, wesentlich leichter aus β -Cyanäthylmalonsäure-diäthylester (I) durch Hydrolyse mit 2 Mol KOH und anschliessende Decarboxylierung gewinnen. Der Ester I ist nach *Hesse & Bücking*³⁾ bequem aus Acrylonitril und Malonester herstellbar.



Die Ausbeute an γ -Cyanbuttersäure (III) bezogen auf den Ester I beträgt 41%. Höhere Temperaturen bei der Decarboxylierung führten auch hier zur Bildung von Glutarsäureimid. Die so hergestellte γ -Cyanbuttersäure (III) lieferte ein Benzylthiuroniumsalz vom Smp. 124–127°. Das noch nicht beschriebene Säurechlorid von III konnte nicht hergestellt werden. Die Behandlung von III mit Thionylchlorid ergab nur Glutarsäureimid.

Herrn Prof. Dr. C. A. Grob danke ich für die Anregungen zu dieser Arbeit.

γ -Cyanbuttersäure (III). 20 g β -Cyanäthylmalonsäure-diäthylester (I) (0,1 Mol) wurden unter Kühlung zu einer Lösung von 11,5 g KOH (0,23 Mol), wenig Wasser und 100 cm³ Äthanol zugetropft. Es bildete sich sofort ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim Stehen über Nacht bei 20° löste. Gleichzeitig bildete sich ein farbloses Öl. Der Alkohol wurde im Vakuum bei 20° zum grössten Teil abdestilliert, der Rückstand mit halbkonzentrierter HCl bis zur kongosauren Reaktion angesäuert und im Vakuum bei 60° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, vom ungelösten Kaliumchlorid abfiltriert und das Aceton am Vakuum abdestilliert. Die so erhaltenen 12 g der rohen β -Cyanäthylmalonsäure (II) wurden im Ölbad 8 Std. auf 100–110° erhitzt, wobei eine starke Gasentwicklung stattfand. Der Rückstand (8 g) wurde unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert und lieferte 4,3 g (41%) einer Fraktion vom Sdp. 100°/0,01 mm (Badtemperatur 130–140°), welche zu weissen, hygroskopischen Blättchen von γ -Cyanbuttersäure vom Smp. 30–40° erstarrte (der Smp. wurde ohne Umkristallisieren in der zugeschmolzenen Ampulle bestimmt). Der Destillationsrückstand war ein zähes Öl.

¹⁾ W. Dieckmann, B. 33, 588 (1900).

²⁾ D. J. G. Ives & K. Sames, Soc. 1943, 513.

³⁾ G. Hesse & E. Bücking, A. 563, 34 (1949).

Das Benzylthiuroniumsalz der γ -Cyanbuttersäure (III) wurde aus dem Na-Salz in äthanolischer Lösung hergestellt und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 124–127° (Smp. wurde auf dem Kofler-Block bestimmt, korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$).

$C_{13}H_{17}O_2N_3S$	Ber. C 55,89	H 6,14	N 15,04%
(279,35)	Gef. „ 55,61	„ 6,03	„ 15,14%

Bei einem Versuch, den Ester I mit Wasser im Bombenrohr bei 150° zu hydrolysieren, wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückerhalten.

Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA AG.* unter Leitung von Dr. *H. Gysel* durchgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Herstellungsweise der γ -Cyanbuttersäure aus β -Cyanäthylmalonsäure-diäthylester beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

267. Über die Hydrogenolyse benzylähnlicher Gruppen in tertiären Aminen.

3. Mitteilung über Hydrogenolyse¹⁾

von **H. Dahn**, **U. Solms** und **P. Zoller**.

(27. VIII. 52.)

Da sich die bekannte Hydrogenolyse von Benzylgruppen am tertiären Stickstoff auch auf benzylähnliche Gruppen übertragen lässt, verglichen wir in einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ die *p*-Phenylbenzyl-Gruppe mit den Gruppen Benzyl, Benzhydryl, 9-Fluorenyl und α - und β -Menaphtyl, wobei durch konkurrierende Hydrierung festgestellt werden konnte, dass *p*-Phenylbenzyl leichter als Benzyl und schwerer als Benzhydryl, Fluorenyl und Menaphtyl abgespalten wird. In der vorliegenden Mitteilung vergleichen wir die Gruppen Benzyl, Benzhydryl und Fluorenyl untereinander und mit α - und β -Menaphtyl; wiederum wurden die beiden jeweils zu vergleichenden Gruppen mit einer Methylgruppe in einem tertiären Amin vereinigt, d. h. die folgenden Amine hergestellt: *N*-Methyl-*N*-benzyl-9-fluorenylamin (I), *N*-Methyl-*N*- α -menaphtyl-9-fluorenylamin (II), *N*-Methyl-*N*- β -menaphtyl-9-fluorenylamin (III), *N*-Methyl-*N*-benzyl-benzhydrylamin (IV), *N*-Methyl-*N*- α -menaphtyl-benzhydrylamin (V), *N*-Methyl-*N*- β -menaphtyl-benzhydrylamin (VI), *N*-Methyl-*N*-9-fluorenyl-benzhydrylamin (VII), *N*-Methyl-*N*-benzyl- α -menaphtylamin (VIII), *N*-Methyl-*N*-benzyl- β -menaphtylamin (IX).

¹⁾ 2. Mitt.: *H. Dahn & P. Zoller*, *Helv.* **35**, 1348 (1952).