

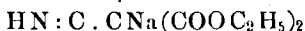
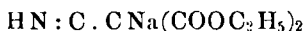
drücken, erscheint für den häufigen Gebrauch sehr unbequem und schleppend, wie ich seinerzeit bei einem Vortrage auf der Nürnberger Naturforscherversammlung anerkannt habe. Nachdem das Anhydro-bisdiketohydrinden in Folge der neueren interessanten Arbeiten von Miller, v. Kostanecki u. A., namentlich aber von Liebermann, Beziehung zu natürlichen Farbstoffen erlangt hat und vielleicht die Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen ist, dürfte sich die Einführung eines einfacheren wenn auch willkürlicheren Namens rechtfertigen, als welchen ich »Bindon« vorschlage.

#### 492. Wilhelm Traube: Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe <sup>1)</sup>, wird Dicyan von einer alkoholischen Lösung des Natrium-Malonsäureesters absorbirt unter Bildung eines rothen, in Alkohol unlöslichen Natriumsalzes, dem damals die Formel

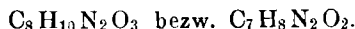


zuertheilt wurde.

Die alkoholischen Lösungen des Natrium-Acetessigesters und Natrium-Acetylacetons absorbiren das Cyan ebenfalls. Der Geruch des Gases verschwindet beim Einleiten sofort; die Bildung in Alkohol unlöslicher Natriumsalze bleibt aber hier aus, und auch aus den schliesslich resultirenden Lösungen sind krystallisirte Reactionsproducte kaum zu isoliren.

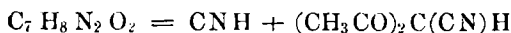
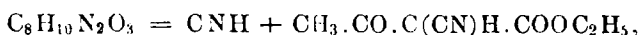
Man erhält solche indessen sofort und in guter Ausbeute, wenn man die Einwirkung des Dicyans auf den Ketonsäureester resp. das Diketon bei Anwesenheit einer nur geringen Menge Natriumäthylat vor sich gehen lässt. Eine solche (etwa 0.3 g) genügt, um selbst erheblichere Mengen des Acetessigesters und Acetylacetons (50—100 g) mit dem Dicyan schnell zu vereinigen.

Leitet man das Gas in nicht zu verdünnte, kalt gehaltene, alkoholische Lösungen der genannten Körper, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung krystallinischer Niederschläge, der Additionsproducte je eines Cyanmoleküls zu einem Molekül Acetessigester oder Acetylaceton, von der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 191.

Diese Körper besitzen saure Eigenschaften. Sie lösen sich leicht schon in der Kälte in wässrigen Alkalien und können nach kürzerem Verweilen unverändert aus einer solchen Lösung durch Mineralsäuren wieder abgeschieden werden. Lässt man sie längere Zeit in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit, so spalten sie Blausäure ab, und es bilden sich nach den Gleichungen:



der bereits bekannte Cyanacetessigester und das bisher noch nicht dargestellte Cyanacetylaceton.

Letzteres ist ein niedrig schmelzender, flüchtiger Körper von stark sauren Eigenschaften, der Carbonate und auch Acetate zersetzt.

Aus diesem leicht und glatt erfolgenden Uebergange der Einwirkungsproducte des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton in die genannten Cyanverbindungen folgt unzweifelhaft, dass das Dicyan sich an jene Körper unter Kohlenstoffsynthese anlagert. Den

neuen Körpern kommen demnach die Formeln  $\text{HN}:\text{C}\cdot\text{C}$   $\begin{matrix} \nearrow \text{COCH}_3 \\ \searrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix}$

und  $\text{HN}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$  zu; die Verbindungen sind als Cyan-

imido-acetyl-Propionsäureester und Cyan-imido-Methylacetylaceton zu bezeichnen.

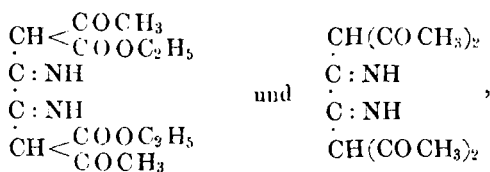
Diese Körper sind nicht die einzigen Producte der Reaction zwischen Dicyan einerseits und Acetylaceton oder Acetessigester andererseits. Es entstehen zugleich Verbindungen, die auf ein Molekül Cyan zwei Moleküle der anderen Körper enthalten.

Dieselben bleiben, da sie in Alkohol leichter löslich sind, als die ersten Reactionsproducte, in den von diesen abfiltrirten Mutterlaugen zurück und können daraus ohne Schwierigkeit isolirt werden.

Bequemer verfährt man zu ihrer Gewinnung in der Weise, dass man die Einwirkung des Cyans auf die genannten Verbindungen vor sich gehen lässt, ohne die durch die Reaction bedingte Erwärmung zu mässigen. Die sich beim Einleiten des Cyans schliesslich stark erhaltenden Flüssigkeiten scheiden dann auch beim Erkalten keine Krystalle der in Alkohol schwer löslichen Cyanimidoverbindungen aus. Beim Eindampfen im Vacuum oder durch Eingiessen in Wasser erhält man die neuen Producte.

Da man voraussetzen darf, dass die zweite Cyangruppe des Cyans nicht anders reagirt als die erste, dass sie sich also ebenfalls unter Kohlenstoffsynthese an das Acetylaceton und den Acetessigester an-

lagert, so ergeben sich für diese zweiten Reaktionsproducte die symmetrischen Formeln:



nach denen die Verbindungen als Diimido-diacetyl-Adipinsäure-ester und Diimido-tetraacetyl-Butan zu bezeichnen sind.

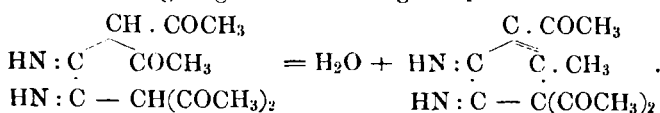
Das Acetessigesterderivat kann auch als Di-Imin des Diacetyl-Ketopinsäureesters oder Oxalacetessigesters angesehen werden.

In etwas einfacherer Weise bezeichnet man die Körper als Dicyan-di-Acetessigester und Dicyan-di-Acetylaceton und dementsprechend die oben genannten Cyanimidverbindungen als Dicyan-Acetessigester und Dicyan-Acetylaceton.

Die Diimidverbindungen, welche zwei Ketongruppen in der Stellung 1.6 enthalten, spalten unter Ringschliessung sehr leicht die Elemente eines Moleküls Wasser ab, das Derivat des Acetylacetons schon beim Erwärmen mit Wasser, dasjenige des Acetessigesters beim Behandeln mit Natronlauge, indem gleichzeitig eine Carboxäthylgruppe verseift wird.

Die Ringschliessung kann erfolgen entweder unter Bildung eines Cyclopenten- oder eines Pyrrol-Derivates, je nachdem mit einer Ketongruppe eine CH- oder NH- Gruppe in Reaction tritt. Letzteres erscheint weniger annehmbar. Die Bildung von Cyclopentenderivaten würde dagegen übereinstimmen mit den bei anderen 1.6-Diketonen beobachteten Ringschliessungen. Sie wäre in Parallele zu stellen der Perkin'schen Synthese des Acetyl-Methylcyclopentens aus dem, den hier in Rede stehenden Körpern analog constituirten, Aethylendiacetessigester<sup>1)</sup> sowie der von C. Harries<sup>2)</sup> ausgeführten Umwandlung verschiedener 1.6-Diketone in Cyclopentenderivate.

Die Ringschliessung des Dicyan-di-Acetylacetons würde unter dieser Voraussetzung folgender Gleichung entsprechen:



Das Product ist dann als Diimidotriacetyl-methylcyclopenten, das aus dem Dicyan-di-Acetessigester gebildet als Diimidoacetyl-methylcyclopentendicarbonsäuremonoäthylester zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Perkin jun., Journ. chem. Soc. 57, 211, 241; 61, 62.

<sup>2)</sup> C. Harries u. E. Eschenbach, diese Berichte 29, 380 u. 2121; C. Harries u. F. Hübner, Ann. d. Chem. 296, 295.

Die Bildung der Diimidoverbindungen aus Dicyan und Acetessigester bzw. Acetylaceton erfolgt offenbar in zwei Phasen, indem die Cyanimidoverbindungen als Zwischenproduct entstehen.

In der That kann man die Ersteren auch leicht aus diesen erhalten.

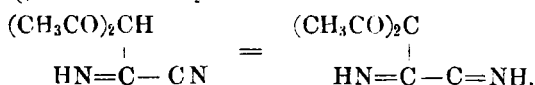
Man braucht z. B. nur den Cyanimidoacetylpropionester mit einer alkoholischen Lösung von Acetessigester, die etwas Natrium aufgelöst enthält, zu übergießen, so erfolgt glatt die Bildung des Adipinsäurederivates.

Ganz analog kann man das Dicyan-Acetylaceton in das Dicyan-di-Acetylaceton überführen.

Man kann so auch unsymmetrische Diimidoverbindungen darstellen. Es wurde z. B. durch Combination des Dicyan-Acetessigesters mit Malonester das Diimin des Carboxyl-acetyl-Ketipinsäureesters erhalten und durch Combination des Dicyan-Acetylacetons mit Acetessigester eine ähnliche Verbindung, die indessen unter Wasserabspaltung gleich in ein cyclisches Gebilde überging.

Lässt man die Cyanimidoverbindungen, z. B. das Dicyan-Acetylaceton, für sich allein mit Alkohol und etwas Natriumäthylat in Berührung, so wird es ebenfalls verändert, indem ein Körper gleicher Zusammensetzung, jedoch von ganz verschiedenen Eigenschaften entsteht.

Es liegt hierbei die Annahme am nächsten, dass unter dem Einflusse des Natriumäthylats die Cyangruppe des Körpers mit dem einen, von der ursprünglichen Methylengruppe des Acetessigesters noch vorhandenen Wasserstoffatom unter Ringschliessung reagirt und zwar unter Bildung eines Trimethylenderivates nach der Gleichung:



Für diese Formel, nach der der Körper kein durch negative Gruppen beeinflusstes Wasserstoffatom mehr enthält, spricht auch der Umstand, dass er gegen wässriges Alkali indifferent ist.

Die Bildung dieses, als Diimido-diacetyl-trimethylen zu bezeichnen den Körpers erinnert an die Perkin'sche Synthese des Acetyltrimethylencarbonsäureesters aus Aethylenbromid und Acetessigester.

Die Fähigkeit, in der hier kurz beschriebenen Weise mit dem Dicyan in Reaction zu treten, zeigen, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, fast alle Körper, die dem Natriumacetessigester analoge Natriumverbindungen bilden.

Einige derartige Verbindungen, wie Oxalessigester, sind jedoch indifferent gegen Cyan. Es sind dies vielleicht dieselben Körper, in die sich auch andere Radicale, z. B. Alkyle, nur schwieriger einführen lassen.

Ob die Cyangruppe auch anderer Verbindungen als diejenige des Dicyans mit Körpern vom Acetessigester-Typus im Stande ist zu reagiren, konnte noch nicht definitiv festgestellt werden.

### Experimenteller Theil.

#### $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -cyan- $\beta$ -imido-Propionsäureester.

Zur Darstellung des Dicyan-Acetessigesters leitet man Cyangas in eine auf etwa 0° gehaltene, 20—30-procentige, absolut-alkoholische Lösung von Acetessigester, die mit wenig Natriumäthylat versetzt ist.

Es wurden gewöhnlich 50 g Acetessigester und 0.3 g Natriumäthylat genommen, und so lange Cyangas eingeleitet, bis etwa ein Molekül auf ein Molekül angewendeten Ketonsäureesters von der Lösung aufgenommen war. Das Additionsproduct fängt bald an sich auszuschcheiden, und schliesslich gesteht die alkoholische Lösung zu einem Krystallbrei. Ein Theil des Reactionsproductes bleibt jedoch noch im Alkohol gelöst und kann aus diesem durch Eingiessen in Wasser gewonnen werden, derselbe ist aber stets durch Di-cyan-di-Acetessigester verunreinigt.

Die Gesamtmenge des so erhaltenen Productes beträgt etwa  $\frac{3}{4}$  vom Gewicht des angewendeten Acetessigesters.

Der Körper ist in Wasser, auch in der Hitze, schwer löslich. Heisses Benzol löst ihn reichlich, ebenso Alkohol, aus dem er sich gut umkrystallisiren lässt. In reinem Zustande ist er farblos und besitzt den Schmp. 122°.

$C_8H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 52.74, H 5.50, N 15.38.

Gef. » 52.75, » 5.91, » 15.46.

Der Dicyan-Acetessigester besitzt saure Eigenschaften und wird von wässrigen Alkalien leicht schon in der Kälte aufgenommen. Eine solche Lösung hält sich jedoch nicht lange unverändert. Es beginnt bald die Abspaltung von Blausäure; versetzt man nach einiger Zeit mit Mineralsäuren, so wird ein öliger, bei starker Abkühlung erstarrender und dann bei 36° schmelzender Körper abgeschieden, der mit dem Cyanacetessigester identificirt wurde.

#### Symmetrischer $\alpha,\alpha$ -Diacetyl- $\beta,\beta$ -diimido-Adipinsäureester.

Uebergiesst man den Dicyan-Acetessigester mit absolutem Alkohol, in welchem etwas Natrium aufgelöst wurde, und fügt ein Mol.-Gew. Acetessigester hinzu, so erfolgt allmählich unter gelinder Erwärmung Auflösung. Nach Verlauf einiger Stunden erhält man aus dieser Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser reinen Dicyan-di-Acetessigester.

Derselbe entsteht auch, wie schon oben angeführt, in geringer Menge bei der Einwirkung des Cyans auf eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Acetessigester, neben viel Dicyan-Acetessigester.

Dagegen bildet er sich ausschliesslich, sobald man das Dicyan auf jene Lösung, ohne sie abzukühlen, einwirken lässt. Es resultirt eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die durch Abdampfen im Vacuum zu Krystallen des Dicyan-di-Acetessigesters erstarrt. Dieser scheidet sich auch aus, wenn man jene dunkle, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die zuerst gelblich gefärbte Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmp.  $132^{\circ}$ .

Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Aether, Chloroform und Alkohol.

$C_{14}H_{20}N_2O_6$ . Ber. C 53.84, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 54.10, » 6.51, » 9.34.

Verreibt man die Verbindung mit einer nicht zu verdünnten Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumhydrat, so wird sie mit gelbrother Farbe aufgenommen.

Durch Säuren wird aus dieser Lösung dann eine gelbe Verbindung gefällt. Man giebt so lange tropfenweise verdünnte Säure zu, als noch die Ausscheidung des anfangs unfesten, gelben, käsigen Niederschlages andauert, stellt in Eis, bis das Product erhärtet ist, filtrirt und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Man erhält dunkelgelbe Nadeln vom Schmp.  $136^{\circ}$ , die in der Einleitung als Diimido-acetyl-Methylcyclopentendicarbonsäuremono-äthylester angesprochene Verbindung.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$ . Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 54.22, » 5.63, » 10.85.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Wasser. Von Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten wird er glatt aufgenommen, aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Baryumchlorid ein gelbes Baryumsalz gefällt.

#### $\alpha$ -Carboxyl- $\alpha'$ -acetyl- $\beta\beta$ -diimido-Adipinsäureester.

3 g Dicyan-Acetessigester werden mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen, der 0.2 g Natriumäthylat enthält, und dazu 2.5 g Malonsäureester gefügt. Die Krystalle der ersten Verbindung verschwinden allmählich, und es entsteht eine gelatinöse Masse. Man fügt noch etwas Alkohol hinzu und vermischt darauf mit Wasser, wodurch ein rasch erstarrendes Oel abgeschieden wird. Die Substanz wird zur Reindarstellung auf Thon getrocknet, mit nicht zu viel Wasser erwärmt und so viel Alkohol hinzugefügt, bis Lösung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsproduct in derben Krystallen aus, die bei  $93^{\circ}$  schmelzen.

$C_{15}H_{22}N_2O_7$ . Ber. C 52.63, H 6.49, N 8.19.

Gef. » 52.88, » 6.67, » 8.42.

## Cyan-imido-Methylacetylaceton.

Zur Darstellung des Dicyan-Acetylacetons, durch Einwirkung des Cyans auf Acetylaceton, verfährt man in analoger Weise, wie oben für die Darstellung des entsprechenden Acetessigesterderivates angegeben.

Da das Derivat des Acetylacetons in Alkohol noch schwerer löslich ist als jenes, so scheidet es sich fast vollständig schon während des Einleitens des Cyans aus. Man erhält ungefähr  $\frac{3}{4}$  bis  $\frac{4}{5}$  vom Gewichte des zur Verwendung gelangten Diketons. Die Verbindung ist gleich fast völlig rein; um sie gänzlich farblos zu erhalten, genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Man erhält sie in Blättchen, die bei 129—131° unter Braunfärbung schmelzen.

$C_7H_8N_2O_2$ . Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.41, » 5.52, » 18.10.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in heissem Benzol, daraus beim Erkalten in langen Nadeln sich ausscheidend.

Wässrige Natronlauge löst ihn zunächst unverändert, nach einiger Zeit erfolgt Spaltung in Blausäure und Cyanacetylaceton. Letzteres wird aus der Lösung durch Mineralsäuren als rasch fest werdendes Oel gefällt. Um den Körper zu reinigen, wird er durch warmes Wasser, dem tropfenweise Alkohol zugesetzt wird, in Lösung gebracht; beim langsamen Erkalten scheidet er sich in schneeweissen, grossen Blättern vom Schmp. 50° aus.

$C_6H_7NO_2$ . Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.44, » 5.76, » 11.10.

Das Cyanacetylaceton ist eine starke Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und sich in Lösungen von Acetaten auflöst. In reinem Wasser ist es unlöslich; äusserst leicht wird es dagegen von den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform aufgenommen.

Symmetrisches  $\alpha, \alpha$ -Tetramethyl- $\beta, \beta$ -diimido-Butan.

Trägt man das Dicyan-Acetylaceton (1 Mol.-Gew.) in eine concentrirte, alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton ein, in der etwas Natrium aufgelöst ist, so geht es nach Verlauf einiger Zeit in Dicyan-di-Acetylaceton über, das sich in gelben Krystallkrusten ausscheidet.

Man kann zu dessen Gewinnung auch so verfahren, dass man Dicyan ohne Abkühlung in eine etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Acetylaceton einleitet und die Verhältnisse so wählt, dass auf 1 Mol. absorbiertes Cyan 2 Mol. Diketon kommen.

Aus der schliesslich resultirenden Lösung gewinnt man das Reactionsproduct beim Eindampfen im Vacuum in gelben Krystallen.

Zur Reinigung werden diese auf Thon getrocknet und in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisiren hellgelbe Tafeln aus, die den Schmp.  $147^{\circ}$  zeigen.

$C_{11}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 57.14, H 6.36, N 11.11.  
Gef. » 56.91, » 6.65, » 11.20.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Von heissem Wasser wird er reichlich aufgenommen, jedoch nicht ohne Veränderung zu erleiden; beim Abkühlen scheiden sich farblose, compacte Krystalle einer neuen Substanz aus, die die Elemente eines Moleküls Wasser weniger enthält, als der Ausgangskörper, und die als Diimido-triacetyl-Methylcyclopenten aufzufassen ist.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ . Ber. C 61.53, H 5.98, N 11.94.  
Gef. » 61.50, » 6.25, » 12.08.

Die Verbindung ist ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei  $194-198^{\circ}$ .

Ein anderes Derivat des Cyclopentens, den Diimido-diacetyl-Methylcyclopenten-Carbonsäureester, erhält man, wenn man Acetessigester mit Hülfe von etwas Natriumäthylat an das Dicyan-Acetylaceton anlagert.

Man fügt zu äquimolekularen Mengen der beiden Körper eine alkoholische Lösung von wenig Natrium und überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein beim Anreiben mit Wasser erhärtender Syrup. Die Masse wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und man erhält dann das Pentenderivat in Krystallen vom Schmp.  $153-158^{\circ}$ .

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 59.09, H 6.06, N 10.61.  
Gef. » 59.37, » 6.26, » 10.71.

Uebergiesst man das Dicyan-Acetylaceton für sich allein mit einer Auflösung von wenig Natrium in absolutem Alkohol, so erfährt es ebenfalls eine Umwandlung. Es verschwindet allmählich, indem sich ein schwerer, körniger Niederschlag auf dem Boden des Gefässes absetzt. Der gebildete Körper besitzt die gleiche atomistische Zusammensetzung wie das Dicyan-Acetylaceton, unterscheidet sich jedoch von diesem von vorn herein durch seine viel geringere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch seine Unlöslichkeit in wässrigem Alkali. Aus einer Lösung in sehr viel heissem Alkohol scheidet sich die Verbindung, die als Diimidodiacetyltrimethylen angesehen werden kann, in wohl ausgebildeten, gelbgrünen Krystallen aus, die bei  $162^{\circ}$  schmelzen.

$C_7H_8N_2O_2$ . Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. » 55.39, » 5.34, » 18.07.

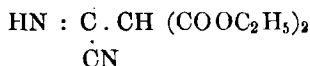


Der Körper ist, wie in Alkohol, so auch in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; von Wasser wird er ebenfalls wenig aufgenommen. Beim Kochen damit zersetzt er sich, indem Ammoniak weggeht, und eine zuerst violette, dann grüne Lösung entsteht.

Cyan-imido-Isobornsteinsäureester.

Leitet man ein Mol.-Gew. Cyan in eine alkoholische, etwas Natrium-äthylat enthaltende Lösung von Malonsäureester, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkel, und zum Schluss scheiden sich geringe Mengen eines rothen Natriumsalzes aus, desselben, welches, wie früher mitgetheilt wurde <sup>1)</sup>, bei der Einwirkung des Dicyans auf Natrium-Malonsäureester entsteht.

Durch Vermischen der von diesem Natriumsalz abfiltrirten Lösung mit Wasser werden farblose Krystalle des Dicyan-Malonsäureesters oder Cyan-imido-Isobornsteinsäureesters von der Zusammensetzung



abgeschieden.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 50.94, H 5.66, N 13.20.

Gef. » 51.18, » 5.73, » 13.09.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Er wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, aus welchem er sich beim Erkalten in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 93° abscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 191.