

30. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert: Über den Äthylencyanid-mono- und -di-oxalester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. Januar 1910.)

Über den Äthylencyanid-mono-oxalester und sein Auftreten in zwei desmotropen Formen ist früher ¹⁾ berichtet worden. Der dort angegebene Schmp. 102—103° der α -(Enol)-Form bedarf aber noch einer Berichtigung. Er wird bei einzelnen frischen Präparaten zwar zuweilen gefunden. Krystallisiert man den Ester aber etwa dreimal aus Benzol um und befreit die Krystalle im Vakuumexsiccator durch längeres Trocknen sorgfältig von anhaftendem Benzol, so beobachtet man den Schmp. 112—113°. Häufig bleibt die Substanz gelblich gefärbt, durch Zusatz von etwas Tierkohle zur siedenden Benzollösung ist es aber leicht möglich, vollkommen farblose Krystalle zu erhalten, wie es beschrieben worden ist.

Merkwürdig ist beim Äthylencyanid-mono-oxalester die Fluoreszenz der β -(Keto)-Form in alkoholischer Lösung. Die Erscheinung zeigt sich nicht in der rein wäßrigen Lösung, tritt dagegen wieder auf, wenn man dieser etwas Alkohol oder Methylalkohol zusetzt.

Die HHrn. A. Hantzsch und H. Ley haben die Ester einer genaueren optischen Untersuchung unterworfen, und wir sind ihnen für ihre Mitteilungen hierüber zu besonderem Dank verpflichtet. Nach Hantzsch gibt die Messung der Absorptionsspektren der alkoholischen Lösungen im Vergleich mit noch unveröffentlichten Untersuchungen anderer enol-keto-desmotroper Substanzen ein abnormes Resultat. Insbesondere ist die stark selektive Absorption der β -Form im Ultraviolett eine ungewöhnliche Erscheinung, wie eben die Fluoreszenz auch.

Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die β -Form nicht die einfache Ketonformel besitze. Auch in rein chemischer Hinsicht ist es auffallend, daß die (bisher freilich noch nicht sehr ausgedehnte) Untersuchung keine typischen Ketonreaktionen hat erkennen lassen. Auf die Möglichkeit anderer Formulierung ist denn auch schon früher ²⁾ hingewiesen worden.

Indessen genügen unseres Dafürhaltens diese Gründe noch nicht, um von der einfachen Formulierung der β -Form als Keton abzugehen. Sie wird namentlich dadurch gestützt, daß Natriumäthylat eine Rückverwandlung in die Enolform herbeiführt.

¹⁾ W. Wislicenus und Berg, diese Berichte **41**, 3757 [1908].

²⁾ a. a. O., S. 3759.

H. Ley hat gemeinschaftlich mit v. Engelhardt die Fluoreszenz von 0.005-normalen äthylalkoholischen Lösungen beider Formen untersucht. Er fand, daß im Licht der Quecksilberlampe auch die Lösung der α -(Enol-)Form fluoresciert. Die photographische Platte zeigt hier gegenüber der β -Form das breite Fluoreszenzband ins Ultraviolett verschoben, weil die α -Form durchlässiger ist als die β -Form. Dagegen ist die Intensität des Fluoreszenzbandes schwächer und vor allem: die Fluoreszenz verschwindet ganz, wenn man einen Überschuß von Natriumäthylat zusetzt.

Daraus geht hervor, daß das Fluorescieren einer Lösung der Enolform im Quecksilberlicht lediglich auf einem geringen Gehalt an β -Form beruht. Natriumäthylat wandelt diese geringe Beimengung in die Enolform, um und die Fluoreszenz verschwindet dann vollständig.

Ein Präparat der Enolform, das nicht mehr ganz frisch ist, enthält nach einiger Zeit sogar so viel β -Form, daß beim Lösen die Fluoreszenz auch in gewöhnlicher Beleuchtung sichtbar wird. Alkohol als Lösungsmittel beschleunigt außerdem die Reaktion Enol \rightarrow Keto. Es ist demnach sicher, daß nur die β -Form die Eigenschaft hat zu fluorescieren.

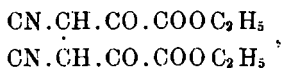
Bei der Darstellung des Äthylencyanidoxalesters entstehen als Nebenprodukt oft zähölige Gemenge, die durch Absaugen von der krystallisierten Hauptmenge getrennt wurden. Gelegentlich gibt ein solches Filtrat beim Stehen noch einmal Krystalle. Diese bestehen aber aus dem Äthylencyanid-di-oxalester. Um diese Verunreinigung zu vermeiden, haben wir das früher geschilderte Verfahren etwas geändert, indem wir für einen ständigen Überschuß von Äthylencyanid sorgten. Da man in Ausbeute und Reinheit des Produktes hierdurch in der Tat eine Verbesserung erzielt, lassen wir eine Beschreibung folgen:

7.4 g Kalium wurden in 21 g absolutem Alkohol unter Zusatz von 100 g absoluten Äthers gelöst und hierzu in der Kälte 27.5 g Oxalester hinzugefügt. Diese Lösung wurde aus einem Tropftrichter im Verlaufe einer Stunde in eine Lösung von 15 g Äthylencyanid in 150 g Benzol eingeträufelt. Man muß Sorge tragen, daß die Lösungsmittel wasserfrei und die Gefäße trocken sind; insbesondere wurde die benzolische Äthylencyanidlösung vor der Reaktion längere Zeit über geglühtem Natriumsulfat stehen gelassen. Die Kaliumverbindung des Äthylencyanidoxalesters fällt sofort — anfänglich etwas schmierig —, später aber als gelblicher, pulverförmiger Niederschlag aus der nach einigen Stunden weiter verarbeitet wurde. Die Kaliumverbindung zersetzt sich unter Schmelzen zwischen 210 und 215°, die alkoholische Lösung derselben gibt rote Eisenchloridreaktion. Die Ausbeute betrug 40 g (ber. 41 g). Beim Ansäuern verfahren wir nach den früheren Angaben¹⁾.

¹⁾ a. a. O., S. 3761.

Der freie Ester erstarrt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung vollständig. Die Ausbeute entsprach fast ganz der erwarteten. Verunreinigungen waren nur in geringer Menge vorhanden, die durch Waschen mit kleinen Portionen kalten Benzols leicht entfernt wurden.

Durch die Verdoppelung der Oxalester-Kaliumäthylat-Menge und die Umkehrung der Reihenfolge beim Zusammengeben der Lösungen konnte nun auch der Äthylencyanid-di-oxalester,



in befriedigender Ausbeute gewonnen werden. Diese Verbindung hat bereits A. Michael¹⁾ aus Äthylencyanid und Oxalester durch Natrium bzw. Natriumäthylat hergestellt und beschrieben. Er bezeichnet sie als β, γ -Dicyan- α, δ -diketo-adipinsäureester. Da es uns interessant erschien, diesen Ester auch auf eine etwaige Fluorescenz zu untersuchen, so haben wir ihn mit Kaliumäthylat hergestellt und dabei eine fast theoretische Ausbeute erzielt.

14.7 g Kalium wurden durch 42 g absoluten Alkohol unter Zusatz von 250 g wasserfreiem Äther in Lösung gebracht und in der Kälte 55 g Oxalester hinzugemischt. In diese Lösung wurde (umgekehrt wie bei der Darstellung des Äthylencyanid-mono-oxalesters) eine Lösung von 15 g Äthylencyanid in 150 g Benzol bei Zimmertemperatur langsam eingeträufelt, während die Flüssigkeit ständig bewegt wurde. Es scheidet sich sofort ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz in fast der theoretischen Menge aus. Es zersetzt sich beim Erhitzen schon bei etwa 90° unter Dunkelfärbung, bei noch höherer Temperatur tritt Gasentwicklung ein.

Dieses Dikaliumsalz des Äthylencyanid-di-oxalesters ist in absolutem Alkohol sehr leicht mit rein gelber Farbe löslich. Durch Äther oder Benzol wird es in Form eigelber Flocken gefällt, die sich beim Zutritt von Feuchtigkeit zu harzigen Klumpen zusammenballen.

0.4079 g Sbst.: 0.1870 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{K}_2$. Ber. K 21.1. Gef. K 20.6.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so tritt eine tief dunkelbraunrote Färbung auf, die aber nach einiger Zeit verschwindet. Kupferacetat gibt einen hellgrünen Niederschlag. Beim Kochen mit Salmiaklösung entwickelt sich Ammoniak.

Die konzentrierte, gelbe, wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt beim vorsichtigen Ansäuern zunächst keinen Niederschlag. Kurz ehe etwa die Hälfte der zur Zersetzung nötigen Säuremenge hinzugefügt ist, fällt plötzlich ein krystallinischer gelber Körper aus — das Mono-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 30, 159 f. [1903]. Hr. Michael hatte die Güte, uns brieflich auf seine Arbeit aufmerksam zu machen, die in der ersten Abhandlung nicht zitiert war.

kaliumsalz des Äthylencyanid-di-oxalesters. Es bildet kleine glänzende Nadelchen und kann aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot. Oberhalb 140° schmilzt die Verbindung unter gleichzeitiger Zersetzung.

0.5868 g Sbst.: 0.1560 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_{11}O_6N_2K$. Ber. K 12.2. Gef. K 11.94.

Derselben Reihe primärer Salze gehört auch die Kupferverbindung an, die man erhält, wenn man die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung (einerlei ob Di- oder Monokaliumsalz) mit Kupfersulfat versetzt. Dieselbe Kupferverbindung entsteht, wenn die alkoholische Lösung des freien Äthylencyanid-di-oxalesters mit Kupferacetat versetzt wird.

Das Kupfersalz bildet ein hellgrünes Pulver, das in Wasser unlöslich und auch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. In kleiner Menge kann es aus einem siedenden Gemisch von Essigester und Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält es dann in Form kleiner Nadelchen, die sich über 170° allmählich bräunen und bei 220—225° zusammenschmelzen.

0.1060 g Sbst.: 0.1794 g CO_2 , 0.0358 g H_2O , 0.0140 g CuO . — 0.2017 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 723 mm).

$C_{24}H_{22}O_{12}N_4Cu$. Ber. C 46.3, H 3.5, N 9.0, Cu 10.2.

Gef. » 46.2, » 3.8, » 9.1, » 10.5.

Äthylencyanid-di-oxalester.

Der freie Ester läßt sich in zwei Formen erhalten, von welchen die eine — labile — als Enolform angesehen werden muß, die andere — stabile — aber die Eigenschaften einer Ketoform besitzt.

Die Enolform
$$\begin{array}{c} \text{CN} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CN} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 entsteht beim Ansäuern

der Kaliumverbindung. Da sich dabei zunächst das schwer lösliche Monokaliumsalz ausscheidet, so muß man die mit Säure und Äther versetzte wäßrige Lösung des Dikaliumsalzes anhaltend schütteln. Der Zusatz von Äther ist notwendig, weil die freie Enolform sonst in Wasser gelöst bleibt. Zur Vermeidung der Umwandlung in die Ketoform muß etwas gekühlt werden.

In raschem Weiterarbeiten wird die Ätherschicht abgehoben, kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und im gut getrockneten Luftstrom vom Äther befreit. Unterläßt man das Trocknen, so bildet sich mehr oder weniger von dem unten beschriebenen Hydrat. Die Enolform konnte nur in Form eines zähflüssigen, etwas bräunlich gefärbten

Öles erhalten werden. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine tintenähnliche Färbung.

In analysenreiner Form war nur das Hydrat der Enolform $C_{12}H_{12}O_6N_2 \cdot H_2O$ erhalten. Beim Schütteln des von Äther vollständig befreiten Öles mit wenig Wasser unter gleichzeitigem Kühlen erstarrt die Masse. Sie wird bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Chloroform gelöst und nach dem Filtrieren mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren farblose Nadelchen, die zunächst den Schmp. $52-53^\circ$ und schwache rote Eisenchloridreaktion zeigen. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich. Hat eine solche konzentrierte Lösung etwa eine halbe Stunde gestanden, so ist die Eisenchloridreaktion etwas dunkler von unreinerer Nuance, was wohl auf der Rückbildung wasserfreier Enolform beruht. Wir vermuten in diesem Produkt das Dihydrat des Äthylencyanid-di-oxalesters. Es kam jedoch nicht zur Analyse, weil es sehr leicht Wasser verliert, indem gleichzeitig der Schmelzpunkt ansteigt. Nachdem es einen Tag im Vakuumexsiccator gestanden hatte, war das Gewicht konstant geworden und der Schmp. auf $102-104^\circ$ gestiegen. Eisenchloridreaktion schwach rot. Es ist ein Monohydrat der Enolform des Äthylencyanid-di-oxalesters.

0.1037 g Sbst.: 0.1848 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.1459 g Sbst.: 0.2591 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 15.5 ccm N (19° , 739 mm).

$C_{12}H_{12}O_6N_2 \cdot H_2O$. Ber. C 48.3, H 4.7, N 9.4.
Gef. » 48.6, 48.4 » 5.0, 4.9, » 9.5.

Die alkoholische Lösung gibt mit Kupferacetat die schon oben beschriebene Kupferverbindung. Will man dieses Hydrat der Enolform in einem Zuge darstellen, so braucht man den freien Ester nur einige Zeit im feuchten Äther zu lassen, muß aber ständig auf niedriger Temperatur halten. Beim Abblasen des Äthers erhält man dann erst die Krystalle vom Schmp. $52-53^\circ$ (das Dihydrat), die dann in das Monohydrat übergehen. Die Fähigkeit der Enolform, sich mit Wasser zu verbinden, ist etwas auffallend, weil die entsprechende Enolform des Äthylencyanid-mono-oxalesters und auch die unten beschriebene stabile gelbe »Ketoform« des Äthylencyanid-di-oxalesters diese Neigung nicht zeigen.

Die Enolform und ihre Hydrate sind unbeständig und verwandeln sich bei Eiskälte sehr langsam, bei Zimmertemperatur in einigen Tagen, in der Wärme noch rascher in eine gelbe, stabile, wasserfreie Form, die schon A. Michael¹⁾ in Händen gehabt hat. Sehr charakteristisch wird die Umwandlung der Enol- in die Ketoform, wenn man die

¹⁾ a. a. O.

farblosen Krystalle des Di- oder Monohydrates mit Wasser kocht. Kleine Mengen lösen sich unter Gelbfärbung; nach einigen Momenten tritt eine starke Trübung ein, und die stabile Form scheidet sich zunächst als Öl ab, das in der Kälte erstarrt. Größere Mengen des Enolhydrats erleiden diese Veränderung, ohne sich vollständig zu lösen. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren strohgelbe Prismen vom Schmp. 123—124°. Eisenchloridreaktion zeigt die alkoholische Lösung nicht.

0.2000 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.3055 g Sbst.: 25.7 ccm N (16°, 741 mm). — 0.2417 g 21.3 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₂H₁₂O₆N₂. Ber. C 51.4, H 4.3, N 10.0.
Gef. » 51.9, 51.3, » 4.4, 4.4, » 9.7, 10.1.

Michaels Beschreibung dieser Substanz können wir bestätigen. Man kann sie übrigens auch aus dem Dikaliumsalz direkt erhalten, wenn man seine wäßrige Lösung ansäuert und ohne Rücksicht auf etwa intermediär ausgeschiedenes Monokaliumsalz kurze Zeit erwärmt. Dabei vollzieht sich die Umlagerung rasch. Die Ausbeute überstieg 70% der Theorie um einiges.

Die Umwandlung der beschriebenen Enolform in diese Substanz erfolgt also genau unter denselben Umständen, wie dies beim Mono-oxalesterderivat der Fall war. Eine Fluorescenz der alkoholischen Lösungen ist aber beim Dioxalesterderivat nicht zu beobachten.

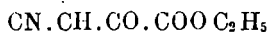
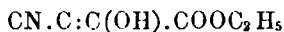
Durch eine Kaliumäthylatlösung wird die stabile Form wieder in das Dikaliumsalz der Enolform verwandelt. Wählt man die Mengenverhältnisse so, daß auf ein Molekül Ester nur ein Molekül Kaliumäthylat kommt, so entsteht nicht die oben beschriebene Monokaliumverbindung, sondern es tritt nur die Hälfte des Esters in Reaktion und bildet die Dikaliumverbindung, aus der man wieder die labile Enolform darstellen kann.

Es liegt also wieder ein Fall von Enol-Keto-Desmotropie vor, nur ist hier die reine Enolform bei gewöhnlicher Temperatur viel unbeständiger als die Enolform bei der Mono-oxalesterverbindung.

Durch Lösungsmittel wie Benzol, Chloroform, Alkohol wird keine Rück-enolisierung der stabilen Form bewirkt. Solche Lösungen geben auch nach längerem Stehen keine Eisenchloridreaktion und liefern beim Abdunsten die unveränderten gelben Krystalle mit dem Schmp. 123—124° zurück.

Ob diese Substanz aber ein vollkommenes Keton ist, d. h., ob beide Enol- in Ketogruppen verwandelt werden, erscheint uns aus folgenden Gründen zweifelhaft. Reine Ketoverbindungen, von dem Grade der Beständigkeit der beschriebenen pflegen in alkoholischer

Lösung nicht oder nur langsam, weil unter Umlagerung, mit Kupferacetat zu reagieren. Anders unsere Substanz. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kupferacetat, so färbt sie sich sofort tiefgrün, und nach wenigen Augenblicken fällt die schon beschriebene, grüne, primäre Kupferverbindung aus, die man auch aus der Kaliumverbindung mit Kupfersulfat oder aus der Enolform und ihren Hydraten mit Kupferacetat erhalten kann. Das ist aber das Verhalten eines Enols, und wir halten deshalb für die Form vom Schmp. 123—124° die Konstitution eines Keto-enols



für wahrscheinlicher. Eine solche Verbindung muß in der Tat das erwähnte Kupfersalz momentan bilden. Wir haben ferner beobachtet, daß beim Zersetzen des letzteren mit Säuren nicht die labile Doppel-enolform, wie aus der Kaliumverbindung, sondern gleich die in Rede stehende Form entsteht. Überdies ist sie in Laugen leicht und schnell mit gelber Farbe löslich. Freilich sollte man eine Eisenchloridreaktion erwarten.

Die große Zahl von Isomeren, welche Knorr¹⁾ bei dem ähnlich gebauten Diacethernsteinsäureester aufgefunden hat, läßt es natürlich als möglich erscheinen, daß auch vom Äthylencyanid-di-oxalester noch weitere Formen existieren, die bei der vorstehenden Untersuchung noch nicht zutage getreten sind.

31. Carl Bülow und C. Bozenhardt: Über die Bildung und die Aufspaltung der symmetrischen Bisazoverbindungen der Bis-acetessigester-[mesoxalyl-arylhydrazon]-dihydrazone und des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons].

(Eingegangen am 22. Dezember 1909.)

Bis-{{[anilin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon besitzt 3 reaktionsfähige Methylengruppen²⁾. Kuppelt man es in essigsaurer Lösung mit nur einem Molekül Diazobenzol, so hätte man trotzdem erwarten sollen, daß sich bilden würde: entweder das lateral unsymmetrische{{[Anilin-azo]-acetessigester}-acetessigester-malonyldihydrazon oder das zentrosymmetrische Bis-{{acetessigester}-mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazon.

¹⁾ Ann. d. Chem. **306**, 333 [1899].

²⁾ Bülow, diese Berichte **41**, 654 [1908].