

einem mittleren Mol.-Gew. von 2930, 2770. Da wegen der Schwerlöslichkeit des Polyamids in heterogenem System gearbeitet werden mußte, sind diese Werte sicher zu hoch.

Wenn man 2 g Adipinyl-bis-diazomethan in 180 ccm absol. Äther belichtet, so fällt bald ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird zur Entfernung niedermolekularer Anteile mit Alkohol und Benzol ausgekocht. Das Polyketen ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Methyl-äthyl-keton und auch in Acetophenon (hierin erfolgt Quellung) unlöslich. Die Substanz färbt sich ab 200° langsam braun, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen.

$(C_8H_{10}O_2)_x$ (138.1)_x Ber. C 69.56 H 7.25 Gef. C 64.49 H 7.63⁹⁾

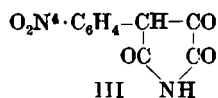
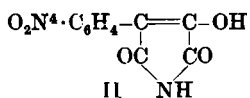
41. Josef Klosa: Notiz über die Darstellung von *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium Udersleben/Kyffh.]

(Eingegangen am 30. November 1951)

Es wird die Darstellung von *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester und einiger seiner Derivate beschrieben.

Pulvinsäure-Derivate, wie die Pinastrinsäure und Calycin, kommen in Flechten vor und sind in vitro antituberkulös wirksam¹⁾. Es wurde nun die Synthese von nitrierten Pulvinsäure-Derivaten versucht, nachdem eine Nitrierung der Pulvinsäure selbst nicht zu den gewünschten Produkten führte. In Analogie zur Herstellung von Calycin aus *o*-Methoxy-benzylecyanid und Oxalsäurediäthylester²⁾ wurde aus *p*-Nitro-benzylecyanid und Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in absolutem Äthanol der *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester, $O_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (I), in kristalliner Form erhalten, während von H. Gault und R. Weik³⁾ dieser Ester als ein rotbraunes Öl beschrieben wird. I bildet mit Natriumhydrogensulfid eine feste kristallisierte Verbindung und mit Hydroxylamin ein Oxim. Durch Wasser wird I unter Abspaltung von *p*-Nitro-benzylecyanid zersetzt, durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Zersetzen der Lösung mit Wasser wird die *p*-Nitro-phenyl-brenztraubensäure erhalten. Zersetzt man dagegen die Lösung in konz. Schwefelsäure mit Äthylalkohol, so findet ein innermolekularer Ring-schluß zum α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid (II) statt.



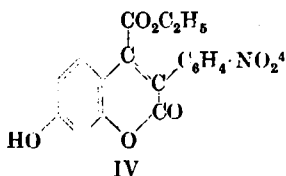
Diese innermolekulare Reaktion läßt sich auch durch Kochen von I mit Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, bewirken, sowie durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung i. Ggw. von Zinkchlorid. Man könnte für das innermolekulare Kondensationsprodukt von I auch noch die tautomere Formel III des *p*-Nitro-phenyl-oxal-essigsäureimids in Erwägung ziehen. Jedoch spricht die Bildung eines Natriumsalzes und eines Acetyl-Derivates, welches schon durch Wasser hydrolysiert werden kann, für die Formel II.

¹⁾ J. Klosa, Ztschr. physiol. Chem. 287, 195 [1951].

²⁾ M. Asano, B. 68, 1569 [1935].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 31, 1021 [1922].

Nach W. Borsche und J. Niemann⁴⁾ vermag sich der Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester b. Ggw. von Salzsäuregas und Zinkchlorid mit Resorcin und β -Naphthol zu den entsprechenden Cumarin-Derivaten zu kondensieren. Der *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester gibt jedoch nur mit Resorcin den erwarteten 7-Oxy-3-[4-nitro-phenyl]-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (IV).



Versuche, I mit Benzylcyanid b. Ggw. von Natriumäthylat, Natrium-Metall, Magnesiummethylat, Piperidin, Triäthylamin zu dem entsprechenden Pulvinsäure-Derivat zu kondensieren, verliefen negativ. Im Vergleich zum Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester übt also die Nitrogruppe in *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester einen für Kondensationen hindernden Einfluß aus und bewirkt eine leichte Zersetzlichkeit des Esters. Ebenso verliefen alle Versuche negativ, den *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester durch Kondensation von *p*-Nitro-benzylcyanid mit Oxalsäurediäthylester b. Ggw. von Natrium, Piperidin, Triäthylamin, Diäthanolamin, Natriumhydroxyd, Monoäthanolamin und Magnesiummethylat zu erhalten. Dagegen konnte durch Kondensation von Benzylcyanid und Oxalsäurediäthylester b. Ggw. von Magnesiummethylat der Phenyl-cyan-brenztraubensäuremethylester $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (V) erhalten werden.

Beschreibung der Versuche

p-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester (I): 4 g Natrium werden in 60 ccm absol. Äthanol gelöst. Dazu gibt man 16 g *p*-Nitro-benzylcyanid⁵⁾ und 28 g Oxalsäurediäthylester. Die Lösung färbt sich zunächst blutrot. Es wird 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, wobei eine tiefgrüne Farbe entsteht. Man läßt über Nacht stehen; es bildet sich auf dem Boden eine grüne, teilweise kristalline Masse. Das Ganze wird mit dem 5fachen Vol. Wasser versetzt. Es scheidet sich aus der tiefgrünen Lösung ein harziger grüner Stoff ab. Nach 1stdg. Stehenlassen wird filtriert und das Filtrat vorsichtig unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Die grüne Farbe verschwindet und es scheiden sich ockergelbe Nadeln aus. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohausb. 8 g vom Schmp. 153–155°, aus Eisessig umkristallisiert 158–159°. Aus dem grünen harzigen Rückstand kann man durch Extraktion mit Wasser bei 40–50° noch 3–4 g des *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylesters gewinnen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, gut löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol; sowohl aus Eisessig wie Benzol unzersetzt umkristallisierbar.

$C_{12}H_{10}O_6N_2$ (262.4) Ber. C 54.96 H 3.82 N 10.69

Gef. C 54.8, 54.87 H 3.9, 3.78 N 10.59, 10.62

Die alkohol. Lösung von *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester gibt mit Eisen(III)-chlorid eine grüne Färbung, die bei Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak in eine blutrote umschlägt.

Anlagerungsprodukt mit Natriumhydrogensulfit: 0.5 g *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester werden in 10 ccm gesätt. Natriumhydrogensulfit-Lösung eingetragen. Es scheidet sich innerhalb von 1 Stde. das schöne, moosgrüne Natriumsalz eines Anlagerungsproduktes von I an Natriumhydrogensulfit aus.

$C_{12}H_{11}O_6N_2SNa$ (366.2) Ber. Na 6.26 Gef. Na 6.23

Dieses Salz zersetzt sich beim Kochen in $2nHCl$ zu *p*-Nitro-benzylcyanid. Beim vorsichtigen Ansäuern der wäßr. Suspension läßt sich *p*-Nitro-phenyl-brenztraubensäureäthylester wiedergewinnen. Durch Kochen von I mit einer gesätt. Lösung von Natriumhydrogensulfit wird der Ester ebenso in *p*-Nitro-benzylcyanid gespalten, aber die erwartete Reduktion findet nicht statt.

⁴⁾ B. 62, 2044 [1929]. ⁵⁾ Hergestellt nach Org. Syntheses 2, New York [1922].

Oxim: 2 g I werden in 40 ccm Eisessig mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid 2 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit Wasser kristallisiert das Oxim in schönen großen Nadeln aus. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 191–193°. In Äthanol, Methanol, Aceton und Chloroform gut, in kaltem Äther schwer, in warmem besser löslich, unlöslich in Wasser.

$C_{13}H_{11}O_5N_3$ (277.2) Ber. C 51.99 H 3.94 N 15.15 Gef. C 51.62 H 3.94 N 15.03

Spaltung zu *p*-Nitro-benzylcyanid: 2 g *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester (I) werden in 100 ccm Wasser suspendiert und 1 Stde. gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich neben einem harzigen Öl *p*-Nitro-benzylcyanid in Kristallen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 117–118°.

$C_8H_6O_2N_2$ (162.1) Ber. C 53.64 H 3.70 N 17.28 Gef. C 53.70 H 3.80 N 17.13

Auch durch Kochen von I in verd. Alkalien wird nach dem Ansäuern *p*-Nitro-benzylcyanid erhalten. Versetzt man dagegen die alkohol. Lösung von I mit 33-proz. Kalilauge, so scheidet sich zunächst eine rote Kristallmasse ab, die sehr hygroskopisch ist und nicht getrocknet werden kann. Wird diese Masse in Wasser suspendiert und angesäuert, so scheidet sich wiederum *p*-Nitro-benzylcyanid aus.

p-Nitro-phenyl-brenztraubensäure: 2.5 g *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester werden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade 10 Min. schwach erwärmt. Hierauf läßt man abkühlen und gießt die schwefelsaure Lösung in 100 ccm Wasser. Die Erwärmungstemperatur soll hierbei nicht über 50° steigen. Es scheidet sich ein gelboranger Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert wird. Schmp. 191–193°; Ausb. 1.1 g *p*-Nitro-phenyl-brenztraubensäure.

$C_9H_7O_5N$ (209.1) Ber. N 6.74 Gef. N 6.68

Phenyl-cyan-brenztraubensäuremethylester: In die Lösung von 3 g Magnesia-Spänen (nach Grignard) in 150 ccm absol. Methanol wird ein Gemisch von 15 g Oxalsäurediäthylester und 10 g Benzylcyanid eingetragen. Die Farbe wird grünlich-gelb. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe in Orange-gelb übergeht. Man läßt 12 Stdn. stehen und destilliert den überschüss. Alkohol i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es fallen schöne gelbe Kristalle vom Rohschmp. 97–100° aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 113–115°; sie ist identisch mit dem Phenyl-cyan-brenztraubensäuremethylester.

a) α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid (II): 0.5 g *p*-Nitro-phenyl-brenztraubensäureäthylester (I) werden in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Es wird 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, abkühlen gelassen und die Lösung in 60 ccm absol. Äthylalkohol unter Kühlung in der Weise eingegossen, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Es tritt zunächst eine klare, braunrote Lösung ein, und nach kurzer Zeit scheiden sich schöne große, gelbe Kristall-Nadeln aus. Nach 10–12 Stdn. saugt man die Kristalle ab und trocknet nach dem Waschen mit Wasser bei 80°. Ausb. 0.3 g; Schmp. nach Umkristallisation aus Alkohol 278–279°. II ist löslich in Aceton, schwieriger in kaltem Äthanol, Methanol und Äther, gut löslich in warmem Äthanol, Methanol und Äther sowie auch in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Zum Umkristallisieren eignet sich neben Alkohol auch Eisessig gut.

$C_{10}H_6O_5N_2$ (234.1) Ber. C 51.28 H 2.56 N 11.97 Gef. C 51.12 H 2.60 N 12.12

b) 1 g I werden in 80 ccm Eisessig mit 2 g Zinkchlorid versetzt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt (10 Min.). Hierauf wird die Lösung 10 Min. auf 60° (Wasserbad) erwärmt, wiederum 20 Min. Chlorwasserstoff eingeleitet und der Kolben 24 Stdn. verschlossen stehengelassen. Schon in den ersten Stunden scheiden sich gelbe Kristallnadeln von II aus, die aus Eisessig umkristallisiert bei 278–279° schmelzen.

$C_{10}H_6O_5N_2$ (234.1) Ber. C 51.28 H 2.56 N 11.97 Gef. C 51.03 H 2.53 N 11.87

Die innermolekulare Kondensation spielt sich ohne Zusatz von Zinkchlorid glatt ab. Misch-Schmelzpunkte von Produkten, die nach den Verfahren a und b gewonnen wurden, zeigten keine Erniedrigungen.

Natriumsalz: 0.5 g II werden in 13 ccm 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung eingetragen. Nach kurzer Zeit, bisweilen sofort, bilden sich braune Kristalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert werden.

$C_{10}H_5O_5N_2Na$ (256.1) Ber. Na 8.98 Gef. Na 8.87

α -Acetoxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid: 0.5 g II werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid warm gelöst. Dazu werden 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt und das Ganze 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird noch 3 Stdn. stehen gelassen und überschüss. Essigsäureanhydrid durch Eingießen in Wasser zersetzt. Es fällt ein tiefgelber Niederschlag aus, der gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert schöne moosgrüne Kristallnadeln ergibt. Ausb. 0.3 g; Schmp. 173–175°. Das Acetyl-Derivat ist löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther.

$C_{12}H_5O_6N_2$ (276.2) Ber. N 10.14 Gef. N 10.12

Bei längerem Liegen an der Luft wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Die Farbe geht hierbei bis in Orangerot über. Durch 10 Min. Kochen in Wasser erhält man aus dem Acetyl-Derivat wieder α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid; 0.2 g gaben, in 40 ccm Wasser 10 Min. gekocht, heiß 0.13 g Kristalle vom Schmp. 278–279°.

$C_{10}H_5O_5N_2$ (234.1) Ber. N 11.97 Gef. N 11.74

7-Oxy-3-[4-nitro-phenyl]-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (IV): 2 g *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester werden mit 1 g Resorcin bei Zimmertemperatur in 80 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoff gesättigt (20 Min.), dann 1 g Zinkchlorid eingetragen und bei 50° noch 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Es wird im geschlossenen Kolben 24 Stdn. stehengelassen und das Ganze nach Filtrieren mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Nach 24 Stdn. beginnt die Kristallisation von orangefarbenen Nadeln, die in Aceton leicht löslich sind, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser und Chloroform. Aus Alkohol umkristallisiert Ausb. 1.2 g vom Schmp. 223–225°.

$C_{15}H_{14}O_7N$ (356.3) Ber. C 60.67 H 3.90 N 3.90 Gef. C 60.39 H 3.86 N 3.87

Durch Verdünnen des wäßr.-essigsauren Filtrats mit Wasser auf das 20fache Vol. erhält man noch etwa 0.3 g des α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimids.

— — — — —

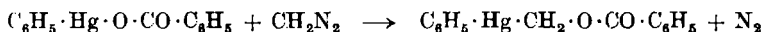
42. Paul Pfeiffer †, Roland Schulze-Bentrop, Karl H. La Roche und Erika Schmitz: Reaktion von aromatischen Quecksilber-Salzen mit Diazomethan

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 5. Dezember 1951)

Es wurden weitere Aryl-quecksilbersalze von Aryl-monocarbonsäuren mit Diazomethan unter Bildung der Ester des Oxymethyl-aryl-quecksilbers umgesetzt. Beim vorsichtigen Behandeln der Ester mit Salzsäure entstehen die Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids und der zugehörige Kohlenwasserstoff.

P. Pfeiffer und H. Jäger¹⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenyl-quecksilber-benzoat folgende Reaktion stattfindet:



Es erfolgt unter Stickstoff-Entwicklung eine Methylierung des Benzoats derart, daß die Methylengruppe zwischen dem Quecksilberatom und dem mit ihm verbundenen Sauerstoffatom der Carboxygruppe in die Molekel eintritt. Es entsteht also, allerdings in geringer Ausbeute, der Benzoessäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers, der in farb-

¹⁾ B. 80, 1 [1947].