

## HELMUT ZAHN und PAUL SCHÄFER

## Zur Kenntnis der Oligomeren des Acrylnitrils\*)

## I. Synthesen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

Als Oligomere des Acrylnitrils wurden 1.3-Dicyan-butan und 1.3.5-Tricyan-hexan, als ähnliche Verbindungen 1.3.5-Tricyan-pentan und 1.3.5.7-Tetracyan-heptan — im wesentlichen durch Cyanäthylierung — synthetisiert.

Das fast unlösliche und nicht schmelzende Polyacrylnitril entsteht durch 1.2-(Kopf-Schwanz)-Addition des polymerisationsfreudigen Acrylnitrils, wie dies von R. C. HOUTZ<sup>1)</sup> durch Vergleich der Infrarotspektren des Polymeren mit denen der von ihm dargestellten niedermolekularen Analoga gezeigt wurde. Sind die Kettenenden, die beim Polymerisat durch gegenseitige Bindung, Disproportionierung oder

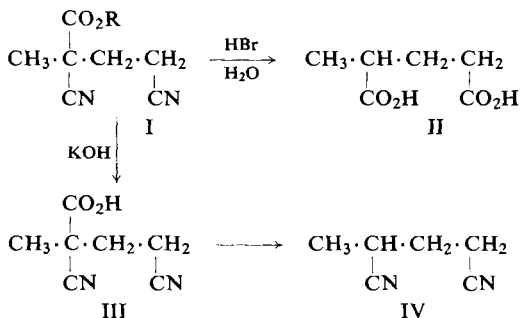
$$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CN} \end{array}\right]_n-\text{H}$$

Anlagerung radikalischer Bruchstücke abgeschlossen werden, mit Wasserstoff abgesättigt, so ergibt sich für das Polymere die nebenstehende Formel. Als oligomere Analoga synthetisierte Houtz erstmals 1.3.5-Tricyan-pentan und 1.3.5.7-Tetracyan-heptan. Er beschrieb aber weder die Darstellung noch die physikalischen oder chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von Oligomeren der Polyacrylnitril-Struktur durch Synthese.

## 1. 1,3-DICYAN-BUTAN (IV)

Zur Synthese des Dimeren IV wurde nach M. F. ANSELL und D. H. HEY<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Cyanpropionsäure-äthylester an Acrylnitril zu  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carbäthoxy-glutarsäure-dinitril (I) addiert.



\*) XIII. Mitteil. über Oligomere, XII. Mitteil.: H. ZAHN und B. SEIDEL, Makromolekulare Chem. 1959, im Druck.

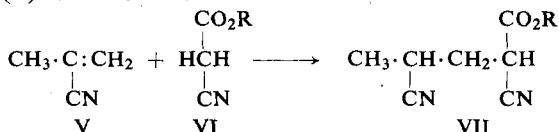
<sup>1)</sup> Textile Res. J. **20**, 786 [1950].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] **1950**, 1683.

Die Konstitution I wurde durch Überführung in  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure (II) bewiesen. Die spezifische Verseifung der Estergruppe gelang in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge. Die Säure III wurde in Pyridin mit Kupferpulver<sup>3)</sup> zum  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure-dinitril (IV) decarboxyliert.

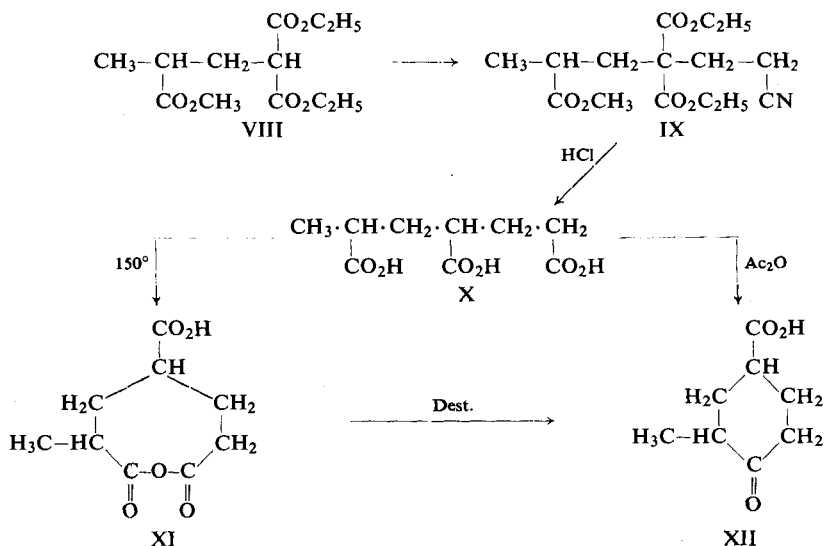
## 2. 1,3,5-TRICYAN-HEXAN

In der Annahme, daß auch 1,3,5-Tricyan-hexan durch Addition von Nitrilen auf einfachste Weise erhalten werden könnte, versuchten wir Cyanessigester (VI) an Methacrylnitril (V) zu addieren<sup>4)</sup>.



Cyanäthylierung der erwarteten Verbindung VII sollte zum Trimeren führen. Die Reaktion gelang jedoch nicht. Auch durch Kondensation von  $\beta$ -Brom-isobuttersäurenitril<sup>5)</sup> und Cyanessigester mittels Alkalialkoholats war VII nicht erhältlich.

Eine andere Synthesemöglichkeit für das Trinitril war der Weg über die ebenfalls unbekannte Carbonsäure. Durch Michael-Addition von Malonsäure-diäthylester an Methacrylsäure-methylester wurde ähnlich der Vorschrift von K. RUHL<sup>6)</sup> mit katalytischen Mengen Natriumäthylat  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -carbomethoxy-valeriansäure-äthylester (VIII) gewonnen. Dessen Cyanäthylierung ergab mit 90% Ausbeute das Nitril IX, das mit konz. Salzsäure quantitativ zur Tricarbonsäure X verseift und decarboxyliert werden konnte.



<sup>3)</sup> R. M. ROSS und M. L. BURNETT, J. Amer. chem. Soc. 71, 3562 [1949].

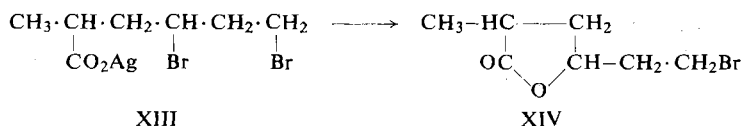
<sup>4)</sup> H. A. BRUSON, Org. Reactions Vol. V, 108 [1949].

<sup>5)</sup> C. L. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 70, 165 [1948].

<sup>6)</sup> Z. Naturforsch. 4b, 199 [1949].

Erhitzte man die Säure auf etwa 150°, so sublimierte i. Vak.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carboxy-pimelinsäure-anhydrid (XI). Kochte man die Säure mit Acetanhydrid und destillierte, so erhielt man durch Decarboxylierung 3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (XII), die bisher nur durch Umsetzung des entsprechenden Cyclohexanons mit Methyljodid dargestellt werden konnte<sup>7)</sup>. Daß auch die Bildung von XII aus X über das Pimelinsäure-anhydrid als Zwischenprodukt verlief, ließ sich durch Destillation des Anhydrids beweisen, bei der ebenfalls XII entstand. Diese Reaktionsfolge ist die gleiche wie bei Pimelinsäure<sup>8)</sup>.

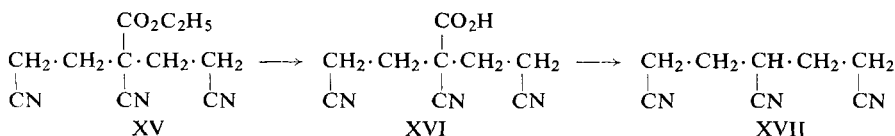
Die Darstellung des Tricyan-hexans durch Wasserentzug aus dem Triamid schien von vornherein ungünstig zu sein, da diese Reaktion starke chemische Agenzien oder hohe Temperaturen, meist aber beides erfordert. Einen Ausweg ermöglichte die Hunsdieckersche<sup>9)</sup> Umwandlung der Carbonsäure in einen bromierten Kohlenwasserstoff. Aus 1.3.5-Tribrom-hexan erhofften wir mit Alkalicyanid das Trinitril zu erhalten. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes der Tricarbonsäure X mit AgNO<sub>3</sub> entstand das Silbersalz, dessen Reaktion mit Brom unter heftiger CO<sub>2</sub>-Entwicklung erfolgte. Bei der anschließenden Destillation wurde jedoch durch intramolekulare AgBr-Abspaltung fast ausschließlich  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -bromäthyl- $\gamma$ -butyrolacton (XIV) erhalten:



Schon J. W. H. OLDHAM<sup>10)</sup> fand bei der Umsetzung des Silbersalzes der Glutarsäure 69% Buttersäurelacton, der  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure 87%  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -butyrolacton.

Nun nahmen wir die obenerwähnte Synthese über das Triamid in Angriff. Der Triäthylester der Säure X war leicht unter normalen Bedingungen zu erhalten, ließ sich jedoch nicht zum Triamid umsetzen. Dies gelang erst aus dem Trimethylester mit flüssigem Ammoniak. Das so quantitativ erhältliche Triamid ließ sich nach J. v. BRAUN und W. RUDOLPH<sup>11)</sup> mittels POCl<sub>3</sub> mit geringer Ausbeute in das gewünschte 1.3.5-Tricyan-hexan überführen.

### 3. 1.3.5-TRICYAN-PENTAN



Nach H. A. BRUSON und T. W. RIENER<sup>12)</sup> wurde Cyanessigeste zu  $\gamma$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -cyan-pimelinsäure-dinitril (XV) cyanäthylert. Die Estergruppe ließ sich wie bei der

<sup>7)</sup> K. FISHER und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **93**, 1876 [1908].

<sup>8)</sup> H.-G. BLANC, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **144**, 1356 [1907].

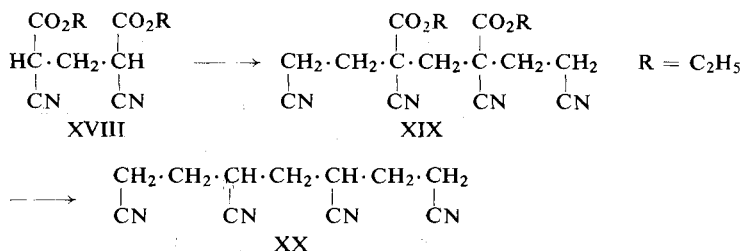
<sup>9)</sup> H. HUNSDIECKER und CL. HUNSDIECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 291 [1942].

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] **1950**, 100. <sup>11)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 269, 1762 [1934].

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 23 [1943].

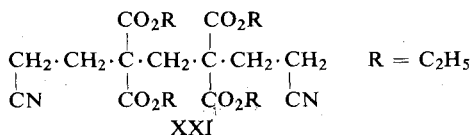
Synthese des Dimeren mit der äquiv. Menge KOH in Äthanol verseifen. Für  $\gamma$ -Carboxy- $\gamma$ -cyan-pimelinsäure-dinitril (XVI) wurde der Schmp.  $84^\circ$  gefunden, während R. P. MARIELLA, R. CLUTTER und H. G. EBNER<sup>13)</sup> für diese Verbindung  $134^\circ$  angeben. Sie konnten aus ihrer Säure jedoch nicht das  $\gamma$ -Cyan-pimelinsäure-dinitril (XVII) gewinnen, das wir durch Decarboxylierung von XVI mit Kupferpulver in Pyridin erhielten.

#### 4. 1,3,5,7-TETRACYAN-HEPTAN



Durch Aldolkondensation und Wasserabspaltung entstand aus Formaldehyd und Cyanessigester  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbäthoxy-glutarsäure-dinitril<sup>14)</sup> (XVIII), dessen Ausbeute durch Bildung höherkondensierter Produkte stark verringert wurde. Ein einheitliches Produkt lieferte die Kondensation von 2 Moll. Cyanessigester mit einem Mol. Methylenbromid mittels Natriumäthylats. Der mit dem durch Aldolkondensation erhaltenen Produkt identische Diester XVIII ließ sich zu XIX cyanäthyliren. Verseifung dieser Verbindung und Decarboxylierung der Dicarbonsäure führte zum  $\gamma,\gamma'$ -Dicyan-azelaensäure-dinitril (XX).

Aus dem Tetranitril XX sowie dem Diester XIX ließ sich durch Verseifung bzw. Decarboxylierung keine kristallisierende Säure gewinnen. Auch das durch Cyanäthylirung von  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbäthoxy-glutarsäure-diäthylester dargestellte  $\gamma,\gamma,\gamma',\gamma'$ -Tetracarbäthoxy-azelaensäure-dinitril (XXI)



ergab nach Verseifung und Decarboxylierung keine kristallisierende Säure. Vermutlich bildete sich ein Anhydrid.

#### 5. EIGENSCHAFTEN DER NITRILE

Die Nitrile sind in Äthanol, Aceton und Essigester löslich, in Äther und Wasser unlöslich. Sie wurden charakterisiert durch Elementaranalyse, Verseifung zur Carbonsäure (mit Ausnahme des Tetracyanheptans) und IR-Spektrum (s. Tab.).

<sup>13)</sup> J. org. Chemistry **20**, 1702 [1955].

<sup>14)</sup> K. AUWERS und J. F. THORPE, Liebigs Ann. Chem. **285**, 310 [1895].

## Absorptionsbanden der IR-Spektren (gemessen in KBr)

Zuordnung	IV	Glutarsäure-dinitril	XVII	XX	Intensität
CH <sub>3</sub> -Valenz	2962				stark
CH <sub>2</sub> -Valenz	2926	2926	2926	2926	stark
CH-Valenz	2890	2890	2890	2890	schwach
CN	2250	2250	2250	2250	stark
CH <sub>3</sub> -Def.					
asymm.	1455				
symm.	1390				mittel
CH <sub>2</sub> -Def.	1430	1430	1430	1430	stark
	1460	1460	1460	1460	

Die IR-Spektren der symmetrischen Nitrile XVII und XX weisen keine Abweichungen gegenüber Glutarsäure-dinitril<sup>15)</sup> auf.

Wegen der großen Schwierigkeiten der Synthese wurde anschließend versucht, Oligomere des Acrylnitrils durch begrenzte Polymerisation oder durch Abbau des Polymeren zu gewinnen. Über diese Versuche wird in einer weiteren Mitteilung an anderem Ort berichtet.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, und dem FORSCHUNGSKURATORIUM GESAMTTEXTIL, Frankfurt a. M., für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1 a) *α-Methyl-α-carbäthoxy-glutarsäure-dinitril (I)*: Zur Lösung von 30 g *α-Cyan-propion-säure-äthylester*<sup>16)</sup> in 50 g tert.-Butylalkohol ließ man 13 g *Acrylnitril* zutropfen und versetzte die Mischung zu Beginn des Eintropfens mit 0.75 ccm 30-pröz. methanol. Kalilauge (Temperatur 30–35°). Nachdem die Hälfte des Acrylnitrils zugefügt war, wurden nochmals 0.5 ccm Kalilauge zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion hielt man unter Rühren 3 Stdn. bei 35°, neutralisierte anschließend mit 2 n HCl, verdünnte mit 400 ccm Wasser und extrahierte mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der nicht umgesetzten Anteile wurde das flüssige Reaktionsprodukt i. Hochvak. destilliert. Ausb. 22 g (52% d. Th.) *I* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 114–116°.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71 N 15.55 Gef. C 60.10 H 7.03 N 15.37

1 b) *α-Methyl-glutarsäure (II)*: Analog zur Darstellung substituierter Glutarsäuren nach M. F. ANSELL und D. H. HEY<sup>2)</sup> wurden 9 g *I* mit 100 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ die leicht kristallisierende Säure. Schmp. 77° (aus Benzol); Ausb. 6 g (81% d. Th.).

2. *α-Methyl-α-carboxy-glutarsäure-dinitril (III)*: Die Lösung von 20 g *I* wurde in 40 ccm Äthanol unter Rückfluß mit der Lösung von 6.2 g KOH in 30 ccm Äthanol tropfenweise versetzt. Das entstandene Salz wurde abgesaugt, mit absol. Äthanol gewaschen und vom Alkohol befreit. Aus der Lösung des trockenen Salzes (18 g) in wenig Wasser setzte man mit der äquiv. Menge konz. Salzsäure die Säure *III* frei und schüttelte sie mit Äther aus. Nach dem Ab-

<sup>15)</sup> Org. Syntheses Coll. Vol. I, 536 [1948].

<sup>16)</sup> J. C. HESSLER, J. Amer. chem. Soc. **35**, 991 [1913].

destillieren des Äthers aus der getrockneten Lösung blieb die Säure als ölig, sehr hygroskopischer Rückstand, der sogleich decarboxyliert wurde. Ausb. 13 g (77% d. Th.).

3.  *$\alpha$ -Methyl-glutarsäure-dinitril (1,3-Dicyan-butan) (IV)*: Die Lösung von 12 g *III* in 50 ccm Pyridin wurde mit 3 g Cu-Pulver vermischt und unter kräftigem Rühren und Rückfluß 60 Min. auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und durch Vakuumdestillation vom Pyridin befreit. Den Rückstand versetzte man mit 1 *n* HCl, extrahierte die Mischung mit Essigester, wusch den Essigesterauszug mit 2-proz. wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknete ihn mit CaCl<sub>2</sub>. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde *IV* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 135° erhalten. Ausb. 6 g (71% d. Th.).  $n_D^{25}$  1.4312.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (108.1) Ber. C 66.63 H 7.46 N 25.91 Gef. C 66.38 H 7.57 N 25.86

4.  *$\alpha$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -carbomethoxy-valeriansäure-äthylester (VIII)*: Zur Lösung von 2 g *Na* in 30 ccm absol. Äthanol gab man 116 g *Malonsäure-diäthylester*, 500 ccm absol. Äther und 73 g frisch dest. *Methacrylsäure-methylester* und erhitze unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde die Ätherlösung zuerst mit verd. Essigsäure (12 ccm Eisessig auf 120 ccm Wasser), dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die abgetrennte und mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ *VIII* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 155–160°. Ausb. 140 g (74% d. Th.).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (260.3) Ber. C 55.37 H 7.74 Gef. C 55.15 H 7.82

5.  *$\gamma$ - $\gamma$ -Dicarbäthoxy- $\epsilon$ -carbomethoxy-önanthsäure-nitril (IX)*: Der Lösung von 138 g *VIII* in 230 g tert.-Butylalkohol fügte man von 29 g *Acrylnitril* 10–15 Tropfen zu. Die Lösung wurde mit 1 ccm 30-proz. methanol. Kalilauge versetzt und die Temperatur auf 35° gehalten. Die weitere Zugabe des Acrylnitrils wurde noch 2mal durch Zusatz von je 1 ccm methanol. Kalilauge unterbrochen. Nach der Reaktion wurde 2 Stdn. bei 30° gerührt, mit 2 *n* HCl neutralisiert und in 1 l Wasser gegossen. Das Additionsprodukt setzte sich als schweres Öl ab, wurde abgetrennt und i. Vak. getrocknet. *IX* kristallisierte beim Abkühlen und ließ sich leicht aus viel Petroläther (30–90°) zu farblosen Nadeln vom Schmp. 42° umkristallisieren. Ausb. 148 g (89% d. Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub> (313.3) Ber. C 57.50 H 7.40 N 4.46 Gef. C 57.70 H 7.42 N 4.46

6.  *$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carboxy-pimelinsäure (Hexan-tricarbonsäure-(1,3,5)) (X)*: 55 g *IX* wurden in 150 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt, wobei die Substanz sich langsam unter kräftiger CO<sub>2</sub>-Entwicklung löste. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung nochmals mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und 6 Stdn. im Sieden gehalten. Über Nacht kristallisierte vorwiegend Ammoniumchlorid aus, das abgetrennt und getrocknet wurde. Das Filtrat wurde noch 2–3mal nach jeweiliger HCl-Zugabe derselben Operation unterworfen. Darauf wurde die Salzsäure i. Vak. unterhalb von 60° vollständig abdestilliert. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Trocknen über Schwefelsäure und Ätzkali nach kurzer Zeit. Das fein pulverisierte und vollständig getrocknete Gemenge von Säure und Ammoniumchlorid (Einzelfällungen und Rückstand) wurde im Soxhlet mit absol. Äther unter Feuchtigkeitsausschluß extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ als öligen Rückstand die *Säure X*, die beim Anreiben kristallisierte. Schmp. 95° aus Aceton und Chloroform. Ausb. 37.5 g (98% d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (218.2) Ber. C 49.53 H 6.47 Gef. C 49.38 H 6.54

7.  *$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carboxy-pimelinsäure-anhydrid (XI)*: 1.5 g *X* wurden bei 12 Torr auf 150° erhitzt. Das am wassergekühlten Rezeptor abgeschiedene Produkt wurde zur Reinigung nochmals unter gleichen Bedingungen sublimiert. Die Verbindung kondensierte in farblosen feinen Nadeln vom Schmp. 82°. Ausb. 0.7 g (54% d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (200.2) Ber. C 53.99 H 6.04 Gef. C 53.32 H 6.36

8. *3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)* (XII): 15 g X wurden in 30 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Essigsäure und Anhydrid wurden abdestilliert, wobei der Kolbeninhalt bis 180° erhitzt wurde. Zur vollständigen Decarboxylierung wurde der braune Rückstand bei 12 Torr auf 210° erhitzt. Nach beendeter CO<sub>2</sub>-Entwicklung ließ sich die Substanz durch Destillation i. Hochvak. als farblose Flüssigkeit gewinnen, die beim Anreiben kristallisierte. Sdp.<sub>0.1</sub> 128–130°. Schmp. 94°. Ausb. 5 g (47% d. Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.2) Ber. C 61.52 H 7.74 Gef. C 61.25 H 7.98

Die Struktur der Verbindung wurde durch Herstellung des bekannten Semicarbazons<sup>7)</sup> bewiesen.

9. *Ammoniumsalz der Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)* (X): 20 g X wurden mit 100 ccm konz. Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbad eingeeengt und zuletzt i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der getrocknete Rückstand war nicht zur Kristallisation zu bringen, löste sich leicht in Wasser und zeigte neutrale Reaktion. Ausb. 23 g (96% d. Th.).

10. *Silbersalz der Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)* (X): Die filtrierte Lösung von 20 g des vorstehenden Ammoniumsalzes in wenig Wasser wurde mit einer filtrierten wäbr. Lösung von 46 g Silbernitrat vereinigt. Das Silbersalz fiel sofort rein farblos und amorph aus, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zers.-P. 205°. Ausb. 37 g (92% d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Ag<sub>3</sub> (538.8) Ber. Ag 60.06 Gef. Ag 59.04

11. *α-Methyl-γ-bromäthyl-γ-butyrolacton* (XIV): 9 ccm mit konz. Schwefelsäure getrocknetes und dest. *Brom* wurden in 46 ccm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Rückfluß, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß wurde die auf 50° erwärmte Lösung mit 30 g des *Silbersalzes* von X in kleinen Portionen versetzt. Die Zugabe erfolgte jeweils nach Beendigung der Decarboxylierung. Nach Abschluß der Reaktion erhitzte man die Lösung 30 Min. zum Sieden, saugte gebildetes AgBr ab und wusch die Lösung mehrmals mit Äther. Das gesamte Filtrat schüttelte man zur Entfernung überschüss. Broms bis zur Entfärbung mit gesätt. Natriumhydrogensulfatlösung, dann mit 10-proz. Kalilauge, der zur Vermeidung einer Emulsionsbildung NaCl zugesetzt war, aus. Die Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, Destillation des Rückstandes i. Hochvak. lieferte das *Lacton* XIV als leicht bewegliche farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 73°. Ausb. 6 g (54% d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub> (207.1) Ber. C 40.59 H 5.35 Gef. C 39.52 H 5.69

12. *Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)-triäthylester*: 12 g *Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)* (X) wurden mit 48 ccm absol. *Äthanol* und 1 ccm konz. Schwefelsäure 7 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die übliche Aufarbeitung ergab 12 g (72% d. Th.) des Esters vom Sdp.<sub>0.07</sub> 110–115° als farblose Flüssigkeit.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (302.4) Ber. C 59.58 H 8.66 Gef. C 59.98 H 8.82

13. *Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)-trimethylester*: Analog aus 15 g X, 45 ccm absol. *Methanol* und 1.2 ccm konz. Schwefelsäure. Ausb. 13 g (72% d. Th.). Sdp.<sub>0.02</sub> 98–101°.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (261.1) Ber. C 55.37 H 7.74 Gef. C 55.16 H 7.77

14. *Hexan-tricarbonsäure-(1.3.5)-triamid*: Aus 40 g trockenem *Trimethylester* und 32 ccm flüssigem *Ammoniak* in 4 Wochen bei Raumtemperatur. Beim Öffnen der Bombe verflüchtigte sich das Ammoniak. Der leicht kristallisierende Rückstand fiel nach dem Lösen in sehr wenig Wasser und Zugabe von Aceton in farblosen feinen Nadeln aus. Ausb. 32.5 g (97% d. Th.). Schmp. 169°.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (215.2) Ber. C 50.22 H 7.96 N 19.52 Gef. C 50.50 H 8.06 N 19.31

15. *α-Methyl-γ-cyan-pimelinsäure-dinitril (1.3.5-Tricyan-hexan)*: 10 g *Hexan-tricarbon-säure-(1.3.5)-triamid* und 10 ccm *Phosphoroxychlorid* wurden unter Rühren, Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß auf 70° erhitzt. Sobald die Substanz gelöst war, wurde die abgekühlte viskose Flüssigkeit in Eiswasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Essigester geschüttelt. Der Rückstand der Essigesterlösung wurde durch Kurzwegedestillation in einer kleinen Apparatur, deren Rezeptor mit Kohlen säureschnee gekühlt war, fraktioniert destilliert. Durch wiederholte Destillation ließ sich die Verbindung annähernd analysenrein gewinnen. Badtemperatur 80°, Druck <0.01 Torr. Ausb. 1.0 g (13% d. Th.).  $n_D^{25}$  1.4646.

$C_9H_{11}N_3$  (161.2) Ber. C 67.05 H 6.87 N 26.07 Gef. C 66.93 H 6.58 N 25.08

16. *γ-Carbäthoxy-γ-cyan-pimelinsäure-dinitril (XV)*<sup>13</sup>: Einer Lösung von 56.6 g *Cyanessigsäure-äthylester* in 100 g Dioxan wurden tropfenweise 53 g *Acrylnitril* zugesetzt. Statt des angegebenen „Triton B“ wurden 4.5 ccm 30-proz. methanol. Kalilauge in Portionen von 1.5 ccm zu Beginn der Reaktion und von je 1 ccm in deren weiterem Verlauf zugefügt. Sobald die exotherme Reaktion beendet war, wurde die Mischung 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 n HCl neutralisiert und in 1 l Wasser gegossen. Die schwere Ölschicht wurde abgetrennt und i. Vak. getrocknet. In der Kälte erfolgte Kristallisation. Aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 37° (Lit.<sup>16a</sup>): 37°). Ausb. 105 g (97% d. Th.).

17. *γ-Carboxy-γ-cyan-pimelinsäure-dinitril (XVI)*: Einer Lösung von 50 g XV in 150 ccm Äthanol ließ man eine Lösung von 12.7 g KOH in 50 ccm Äthanol so langsam zutropfen, daß die Temperatur 50° nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe der Kalilauge reagierte die Lösung neutral. Das Kaliumsalz wurde durch Absaugen von der Lauge getrennt, mit absol. Äthanol gewaschen und i. Vak. vom Alkohol befreit. Man löste das Salz (48 g) in wenig Wasser, setzte mit konz. Salzsäure die Säure frei und extrahierte sie mit Äther. Der ölige Rückstand der Ätherlösung kristallisierte beim Anreiben. Die *Tricyancarbonsäure XVI* war sehr hygroskopisch. Ausb. 31 g (70% d. Th.). Schmp. 84°.

$C_9H_9N_3O_2$  (191.2) Ber. C 56.53 H 4.74 N 21.98 Gef. C 56.71 H 5.00 N 21.20

18. *γ-Cyan-pimelinsäure-dinitril (1.3.5-Tricyan-pentan) (XVII)*: 7 g XVI wurden in 40 ccm Pyridin gelöst, mit 2 g Kupfer-Pulver vermischt und unter Rückfluß und kräftigem Rühren etwa 45 Min. auf 110° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vom Cu-Pulver abfiltriert und durch Vakuumdestillation vom Pyridin befreit. Der Rückstand wurde mit wenig 1 n HCl versetzt, die Mischung mit Essigester ausgeschüttelt und der Essigesterauszug mit 2-proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ergab wiederholte Kurzwegedestillation (<0.01 Torr) des Rückstands ein annähernd analysenreines Produkt. Badtemperatur 85°, Ausb. 2.2 g (41% d. Th.).  $n_D^{25}$  1.4644.

$C_8H_3N_3$  (147.2) Ber. C 65.28 H 6.16 N 28.55 Gef. C 65.02 H 6.17 N 27.87

19. *α,α'-Dicarbäthoxy-glutarsäure-dinitril (XVIII)*

a) 100 g *Cyanessigsäure-äthylester* und 30 g 40-proz. Formalin wurden unter Eiskühlung und Umschütteln mit 0.6 ccm Piperidin versetzt und 2 Stdn. kühl aufbewahrt. Die Lösung stand über Nacht bei Raumtemperatur und wurde anschließend 12 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation der Base mit verd. Salzsäure ließ sich der Ester als schweres Öl abtrennen. Es wurde i. Vak. getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>0.07</sub> 145–150°. Ausb. 51 g (42% d. Th.).

b) 57 g *Cyanessigsäure-äthylester* wurde mit einer Lösung von 11.5 g Na in 350 ccm absol. Äthanol versetzt. Unter Rühren, Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß ließ man der Mischung

<sup>16a</sup>) H. A. BRUSON und T. W. RIENER, J. Amer. chem. Soc. **65**, 23 [1943].



60 g *Methylenbromid* zutropfen. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, tags darauf vom ausgeschiedenen NaBr abfiltriert und durch Destillation vom Alkohol befreit. Den Rückstand goß man in Wasser, neutralisierte mit verd. Salzsäure, trennte das Öl ab und schüttelte die wäbr. Schicht mit Äther. Ätherlösung und Öl wurden getrocknet und destilliert.

$C_{11}H_{14}N_2O_4$  (238.2) Ber. C 55.45 H 5.92 N 11.76 Gef. C 55.62 H 6.01 N 11.23

20.  $\gamma,\gamma'$ -Dicarbäthoxy- $\gamma,\gamma'$ -dicyan-azelaensäure-dinitril (XIX): Der Lösung von 47 g XVIII in 100 ccm tert.-Butylalkohol ließ man unter Rückfluß und kräftigem Rühren 21 g frisch dest. *Acrylnitril* zutropfen. Die Lösung wurde 3mal — zu Beginn und im weiteren Verlauf der Reaktion — mit je 1 ccm 30-proz. methanol. Kalilauge versetzt. Sobald die Reaktion abgeklungen war, wurde die Lösung 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 n HCl neutralisiert und in 1 l Wasser gegossen. Die schwere Ölschicht wurde abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Farblose Nadeln vom Schmp. 95° (aus Äthanol). Ausb. 32 g (47% d. Th.).

$C_{17}H_{20}N_4O_4$  (344.4) Ber. C 59.27 H 5.85 N 16.27 Gef. C 59.59 H 5.98 N 16.16

21.  $\gamma,\gamma'$ -Dicarboxy- $\gamma,\gamma'$ -dicyan-azelaensäure-dinitril: Die Lösung von 30 g XIX in 100 ccm Äthanol wurde unter Rückfluß und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 9.7 g KOH in 30 ccm Äthanol versetzt. Am anderen Morgen wurde das Kaliumsalz durch Absaugen von der Lauge getrennt, mit absol. Äthanol gewaschen und i. Vak. von anhaftendem Alkohol befreit. Man löste das Salz (25 g) in wenig Wasser, setzte mit konz. Salzsäure die Säure frei und extrahierte sie mit Äther. Der ölige Rückstand der Ätherlösung kristallisierte (Schmp. 136°), war aber sehr hygroskopisch und ließ sich weder analysieren noch umkristallisieren. Ausb. 13 g (52% d. Th.).

22.  $\gamma,\gamma'$ -Dicyan-azelaensäure-dinitril (1.3.5.7-Tetracyan-heptan) (XX): Die Lösung von 5 g des vorstehenden Rohprodukts in 50 ccm Pyridin wurde mit 3 g Kupfer-Pulver vermischt und unter Rückfluß und Rühren etwa 90 Min. auf 110° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vom Cu-Pulver abfiltriert und durch Vakuumdestillation vom Pyridin befreit. Den Rückstand versetzte man mit wenig 1 n HCl, schüttelte die Mischung mit Essigester aus, wusch den Essigesterzug mit 2-proz. wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknete mit Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das *Tetracyanheptan* XX durch wiederholte Kurzwegdestillation des Rückstands gewonnen. Badtemperatur 95°, Druck < 0.01 Torr. Ausb. 0.5 g (14% d. Th.).

$C_{11}H_{12}N_4$  (200.2) Ber. C 65.97 H 6.04 Gef. C 66.05 H 5.98

23.  $\gamma,\gamma',\gamma',\gamma'$ -Tetracarbäthoxy-azelaensäure-dinitril (XXI): 30 g  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbäthoxy-glutarsäure-diäthylester<sup>14)</sup>, in 50 ccm Dioxan gelöst, wurden unter Rühren und Rückfluß tropfenweise mit 10 g frisch dest. *Acrylnitril* versetzt. Als Katalysator gab man zu Beginn und vor Beendigung der Reaktion je 1 ccm 30-proz. methanol. Kalilauge zu, rührte die Lösung nach beendetem Zutropfen 3 Stdn. bei Raumtemperatur, neutralisierte mit 2 n HCl und goß in 1 l Wasser. Die schwere Ölschicht wurde abgetrennt und i. Vak. getrocknet, wobei das Produkt teilweise kristallisierte. Farblose quadratische Blättchen vom Schmp. 93° (aus Äthanol). Ausb. 18 g (45% d. Th.).

$C_{21}H_{30}N_2O_8$  (438.5) Ber. C 57.52 H 6.89 N 6.39 Gef. C 57.88 H 6.86 N 6.11

24. Die Verseifung der Nitrile (mit Ausnahme des Tetracyanheptans) mit konz. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, wie unter 1 b) beschrieben, lieferte folgende — teilweise bereits oben beschriebene — Carbonsäuren:  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure (II), Schmp. 77°,  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carboxypimelinsäure (X), Schmp. 95°, und  $\gamma$ -Carboxypimelinsäure, Schmp. 114° (Lit.<sup>17)</sup>: 113—114.5°).

<sup>17)</sup> J. F. BOTTOMLEY und W. H. PERKIN JR., J. chem. Soc. [London] 77, 294 [1900].