Condensation der Aldehyde mit Cyanessigsäureäther;

von *Icilio Guareschi*.

(Eingelaufen am 25. August 1902.)

In einer Mittheilung über die Dicyanoxypyridine¹⁾ habe ich gezeigt, dass Benzaldehyd, Anisaldehyd, Furfurol, Aethylaldehyd u. s. w. auf den Cyanessigsäureäther im Sinne der allgemeinen Gleichung

einwirken, während man die Piperidinverbindung

hätte erwarten sollen.

Damals vermochte ich nicht zu erkennen, wohin der Wasserstoff kommt, der thatsächlich aus der Piperidinverbindung (B) austritt, so dass die Verbindung (A) zu Stande kommt. Ich nahm an, dieser Wasserstoff, der nicht im freien Zustande auftritt, gebe wie bei der Reaction von Michael²⁾ zur Bildung secundärer Producte Veranlassung. Indem ich nun meine Untersuchungen mit m-Toluylaldehyd, Cuminaldehyd, normalen Butyl-

¹⁾ Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino **34**, 1899.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2021; Doebner und Miller, ebenda **16**, 2464.

aldehyd u. s. w. fortsetzte, gelangte ich zu einem meiner Ansicht nach sehr wichtigen Ergebniss; ich erkannte nämlich, was aus jenem Wasserstoff wird und zur Entstehung welcher Producte derselbe Veranlassung giebt. Bei der Reaction zwischen Aldehyd, Cyanessigsäureäther und Ammoniak entsteht nicht allein ein Dicyandioxypyridin und manchmal eine condensirte Verbindung nach Art derjenigen von Carrick, sondern es bildet sich stets auch noch ein weiteres Product, nämlich ein cyansubstituirtes gesättigtes Amid, ein substituirtes Cyanacetamid,

Ohne Zweifel geht dieses aus dem ungesättigten Cyanacetamid,

welches zuerst durch die Einwirkung des Cyanessigsäureäthers auf den Aldehyd in Gegenwart von Ammoniak entsteht, durch Wasserstoffaufnahme hervor.

Bei Versuchen mit Metatoluylaldehyd glaubte ich zuerst das ungesättigte Amid

vor mir zu haben, allein die Uebereinstimmung der Analysen sowie die Eigenschaften des Productes liessen keinen Zweifel darüber, dass es sich vielmehr um das gesättigte Amid

handelte.

Daraufhin unterzog ich die Producte, welche aus dem Benzaldehyd hervorgehen, einer eingehenderen Prüfung; in der That fand ich in den Mutterlaugen von der Krystallisation des Ammoniumsalzes des Phenylidicyanglutaconimids eine in Aether lösliche Substanz, die sich aus dem primitiven Producte mit Aether extrahiren lässt. Dieselbe bildet prachthvolle Krystalle,

die bei 132,5—133,5° schmelzen; auch hier zeigte es sich, dass ich nicht mit dem Amin

sondern mit dem gesättigten Amid

zu thun hatte. Diese Substanz ist identisch mit dem von Hessler³⁾ auf anderem Wege erhaltenen Benzylcyanacetamid. Dieser giebt als Schmelztemperatur 130°; dennoch zweifle ich nicht an der Identität beider Producte. Der Unterschied der Schmelzpunkte rührt wahrscheinlich von der grossen Reinheit meines Präparats her.

Nach diesen Ergebnissen darf man also annehmen, dass die Reaction zwischen Aldehyd, Cyanessigsäureäther und Ammoniak nach den folgenden vier Gleichungen verläuft:

Als Zwischenproduct muss sich ein Dicyanglutarsäureäther⁴⁾ oder ein Dicyanglutaconsäureäther,

bilden, den ich noch nicht zu erhalten vermochte, und der sich durch Einwirkung des Ammoniaks in das entsprechende Imid verwandelt.

³⁾ Amer. Chem. Journ. **22**, 180.

⁴⁾ Mem. R. Accad. Scienze Torino 1900 (2) **50**, 282.

II.

III.

IV.

Mit den Aldehyden der Fettreihe oder der aromatischen Reihe bildet sich diese letztere Verbindung nicht immer.

Es handelt sich also um eine Methode sehr allgemeiner Art, die nicht nur zur Darstellung der Dicyandioxypyridine, sondern auch der monoalkylsubstituirten Cyanacetamide geeignet ist.

I. m-Toluylaldehyd und Cyanessigsäureäther.

Ungefähr 12 g m-Toluylaldehyd werden mit 25 ccm Cyanessigsäureäther und hierauf mit 30 ccm von circa 22procentigem wässrigem Ammoniak versetzt. Die Mischung reagirt sofort und nimmt eine orangegelbe Färbung an; für einen Augenblick wird sie vollkommen klar, trübt sich jedoch alsbald und sondert eine schwere Flüssigkeit ab. Gehöriges Schütteln lässt das Gemisch jedoch wieder vollkommen homogen und klar werden und nach 24 Stunden ist die ganze Masse krystallisirt. Nach zwei oder drei Tagen verdünne ich mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser, lasse 12—24 Stunden stehen; der weisse Niederschlag, der sich gebildet hat, wird mit Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet. Aus dem Filtrate lässt sich noch ein kleines Quantum an krystallisirtem Product erhalten. Die Ausbeute beträgt 12—13 g einer Substanz, die, aus siedendem Wasser krystallisirt, 2—2,5 g eines unlöslichen, bei 194—198° schmelzenden Rückstandes hinterlässt; aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich ungefähr

1,6—1,7 g eines bei 105—107° schmelzenden Productes ab. Die Substanz, die sich bei nachherigem Concentriren aus der Flüssigkeit abscheidet, besteht aus dem Ammoniumsalz des m-Tolyldicyanglutaconimids, das nach dem Trocknen, um geringe Mengen eines bei 105—107° schmelzenden Bestandtheils daraus zu entfernen, mit Aether ausgelaugt werden muss.

Es ergeben sich mithin die Producte: ein selbst in kochendem Wasser vollständig oder nahezu unlösliches, das im rohen Zustande bei 194—198° schmilzt, und zwei in Wasser lösliche Substanzen, von denen die eine, die im rohen Zustande bei 105—107° schmilzt, in Aether löslich, die andere in Aether unlöslich ist. Diese bildet das Ammoniumsalz des m-Tolyldicyanglutaconimids und schmilzt selbst bei 290° noch nicht.

m-Tolyldicyanglutaconimid. Das Ammoniumsalz dieser Verbindung, welches als Hauptproduct der Reaction auftritt, erhält man durch sorgfältiges Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser in reinem Zustande.

Dieses Ammoniumsalz

krystallisirt gut aus Wasser in farblosen, wasserfreien Nadeln, die selbst bei 290° nicht schmelzen. In Pyridin ist es löslich.

0,1530 g, bei 100° getrocknet, gaben 28,2 ccm Stickgas bei 21° und 723,6 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NH}_4)\text{N}_3\text{O}_2$	
N	20,88	20,38

Durch Erhitzen mit 60 procentiger Schwefelsäure erhält man die β -Metatolyl- γ -cyanvynilessigsäure,

von der in einer späteren Mittheilung die Rede sein wird.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt die folgenden Reactionen:

Mit *Kupfersulfat* entsteht ein reichlicher, grünlichgelber Niederschlag in nadelförmigen Krystallen.

Mit *Ferrichlorid* röthlichgelber Niederschlag.

Mit *Ferrosulfat* weisser, krystallinischer Niederschlag.

Chlorkalium liefert auch in verdünnter Lösung einen reichlichen krystallisirten Niederschlag. *Natriumsalze* fällen die Lösung nicht.

Reichliche Fällungen entstehen mit den Salzen von Chinin, Cinchonin und anderen Alkaloiden.

Nicotinchlorhydrat in Lösung von 1 : 1000 giebt eine krystallinische Fällung; in geringem Maasse tritt eine solche noch bei einer Verdünnung der Nicotinlösung von 1 : 2000 auf. Auch mit *Coniïn bromhydrat* in nicht zu verdünnter Lösung erscheint langsam ein Niederschlag von sehr schönen weissen Krystallen.

Silbersalz. Mit Silbernitrat giebt das m-Toluyldicyan-glutaconimid einen schwerlöslichen, weissen Niederschlag von mikrokrySTALLINISCHER Structur.

0,2269 g bei 110° getrocknetes Salz enthielten 0,0688 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{AgN}_3\text{O}_2$	
Ag	30,18	30,30

Kupfersalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Kupfersulfat in schönen, nadelförmigen Krystallen von gelber Farbe ausgefällt.

0,4494 g des lufttrocknen Salzes verloren durch Erwärmen auf 100° und dann auf 120° zusammen 0,0738 g.

Das auf solche Weise wasserfrei hergestellte Salz ist von ziegelrother Farbe; an der Luft kehrt es nach einigen

Tagen zu seiner orangegelben Färbung zurück und nimmt seinen früheren Wassergehalt wieder an; eine Salzmenge, die aus der Luft Wasserdampf aufgenommen hatte und 0,4397 g wog, verlor durch Erhitzen auf 120—130° 0,0719 g; bei der Verbrennung blieben 0,0500 g CuO zurück.

	Berechnet für		Gefunden	
	6 H ₂ O	(C ₁₄ H ₈ N ₃ O ₂) ₂ Cu		
H ₂ O	16,08	—	16,4	16,3
Cu	—	11,26	10,88	—

m-Tolylcyanacetamid. Im ungereinigten Zustande schmilzt dasselbe bei 105—107°; das mit Aether extrahirte und aus Wasser umkrystallisirte Product schmilzt constant bei 108,5° bis 109,5°. Es ist in Aether löslich; aus Wasser krystallisirt es in breiten, perlmutterartigen Blättern; auch aus Alkohol krystallisirt es gut. In Pyridin ist es sehr leicht löslich. Es reagirt neutral. Mit Metallsalzen entsteht kein Niederschlag. Mit Magnesiumhydrat tritt erst nach langer Zeit eine Ammoniakentwicklung ein. Beim Erwärmen mit Aetzkali entwickelt sich sofort Ammoniak. Brom wird nicht absorbiert.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

- I. 0,1646 g, bei 95° getrocknet, gaben 0,4218 CO₂ und 0,0958 H₂O.
 II. 0,1455 g gaben 0,3740 CO₂ und 0,0884 H₂O.
 III. 0,2138 g „ 28,4 ccm Stickgas bei 15,5° und 727,7 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O	I.	II.	III.
C	70,21	69,88	70,10	—
H	6,30	6,47	6,8	—
N	14,9	—	—	15,06

Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Entstehung lassen die betrachtete Substanz als *m-Tolylcyanacetamid*,

erscheinen.

Für eine ungesättigte Verbindung, nämlich

ergiebt die Rechnung

C	70,87
H	5,3
N	15,05

II. Cuminol und Cyanessigsäureäther.

15 g Cuminol werden mit 25 ccm Methylcyanacetat gemischt; hierauf werden 30 ccm wässriges Ammoniak vom spec. Gew. 0,900 zugesetzt. Die Mischung wird beinahe sofort homogen und klar, von orangegelber Farbe; hierauf trübt sie sich jedoch wieder unter starker Wärmeentwicklung und verwandelt sich beim Schütteln in eine feste, zusammenhängende Masse von gelber Farbe. Nach 48 Stunden wird diese mit dem doppelten oder dreifachen Volumen Wasser übergossen, geschüttelt und wiederum 12—18 Stunden lang sich selbst überlassen; hierauf wird filtrirt und der circa 27 g wiegende Rückstand gut ausgewaschen. Bei Behandlung mit siedendem Wasser löst derselbe sich beinahe vollständig; von dem schwerlöslichen Antheile geht bei wiederholtem Kochen mit siedendem Wasser noch ein Theil in Lösung und liefert eine in Aether lösliche, bei 144° schmelzende, weisse, krystallinische Substanz, während der in Wasser schwerlösliche Rest bei 137—138° schmilzt. Dieser Rest, der eine der Carrick-schen analoge Verbindung zu enthalten schien, ist indessen in Aether löslich und geht bei erneuter Behandlung mit viel siedendem Wasser schliesslich ebenfalls in Lösung; er krystallisiert in leichten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 143—144° liegt und die gleichfalls die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Cymilcyanacetamids aufweisen.

Der aus Wasser krystallisirte Antheil wird gleich von Anfang an gut mit Aether ausgezogen und dieser entfernt daraus eine weitere Menge bei 144° schmelzenden Substanz, die mit dem Ammoniumsalz des γ -Cumil- $\beta\beta$ -dicyanoglutaconimids vermischt gewesen war.

Ich erhalte somit nur zwei Producte: ein in Wasser sehr schwer lösliches, in Aether lösliches, dessen Schmelzpunkt bei

144° liegt; es ist dies das *Cymilcyanacetamid*; ferner einen in Aether unlöslichen Antheil, das Ammoniumsalz des Propylphenyl- $\beta\beta$ -dicyanglutaconimids.

Propylphenyl- $\beta\beta$ -dicyanglutaconimid. Das Ammoniumsalz desselben

erhielt ich auf die geschilderte Weise. Dasselbe wird gereinigt durch Auslaugen mit Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

0,5055 g, bei 100° getrocknet, gaben mit Magnesiumhydrat destillirt 0,030 NH₃.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₂ (NH ₄)N ₂ O ₂	
NH ₃	5,72	5,93

Die Substanz krystallisirt in leichten, dünnen Nadeln von gelblicher Farbe, die bei 290° noch nicht schmelzen, in Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 100—105° keinen Gewichtsverlust erleiden. In Pyridin ist die Substanz löslich und bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser gelöst.

Beim Kochen mit 60procentiger Schwefelsäure liefert das Ammoniumsalz die β -Propylphenyl- γ -cyanvinylelessigsäure oder Cumil- γ -cyanvinylelessigsäure,

welche ich zusammen mit anderen ähnlichen Säuren in einer späteren Abhandlung beschreiben werde.

Kupfersalz, $(C_{16}H_{12}N_3O_2)_2Cu + 8H_2O(?)$. Wird aus dem Ammoniumsalz durch Kupfersulfat in dünnen Nadeln von gelblicher, etwas ins Grüne spielender Farbe niedergeschlagen.

0,7453 g des lufttrocknen Salzes gaben bei 110–115° 0,0733 g Wasser ab, die beim Stehen an der Luft vollständig wieder aufgenommen, bei abermaligem Erhitzen auf 110–120° wiederum abgegeben wurden; 0,6696 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0811 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{16}H_{12}N_3O_2)_2Cu + 8H_2O$	
Cu	8,3	8,5
	Berechnet für	Gefunden
	Verlust von $4H_2O$	
H ₂ O bei 120°	9,43	9,7

Das **Silbersalz**, welches aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat erhalten wird, bildet einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag, der durch Trocknen im Vacuum bei 100° bis 102° keine Gewichtsabnahme erleidet.

0,4182 g gaben 0,1170 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{12}AgN_3O_2$	
Ag	27,98	27,97

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes reagirt neutral oder sehr schwach sauer und wird nicht durch verdünnte, wohl aber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Mit *Ferrichlorid* entsteht ein röthlichbrauner Niederschlag.

Bromwasser giebt eine Fällung; eine violette Färbung beim Sieden zeigt sich nicht.

Chlorcalcium liefert einen weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und daraus sehr gut krystallisirt. *Chlorbaryum* verhält sich ebenso.

Mit *Magnesiumsulfat* bildet sich, etwas langsamer, ein weisser, in langen Nadeln krystallisirter Niederschlag. Ebenso mit *Zinksulfat*.

Chlorkalium giebt selbst in verdünnter Lösung einen schweren, krystallinischen Niederschlag. *Chlornatrium* dagegen

fällt nicht. Bei gehörigem Schütteln, wie man es mit dem Ammoniummagnesiumphosphat zu machen pflegt, geben Lösungen von Chlorkalium noch bei einer Verdünnung von 1 pro Mille mit dem Ammoniumsalz eine Fällung. Das Kaliumsalz bildet kleine, gelbliche Nadeln, die fast immer in Bündeln oder in fächerförmiger Anordnung von charakteristischem Aussehen auftreten. Kalium wird durch dieses Reagens noch besser gefällt als durch Pikrinsäure.

Kobaltnitrat liefert einen reichlichen röthlichen Niederschlag.

Behandelt man die ammoniakalische Lösung des Ammoniumsalzes mit ammoniakalischem Kupfersulfat, so erhält man ein schönes *Cuproammoniumsalz* als krystallinisches Pulver von ultramarinblauer Farbe, welches dem Kupferasparagin ähnelt.

Lösungen von Chinin, Cinchonin und anderen Alkaloiden, auch verdünnte, werden gut gefällt.

Eine Lösung von Coniinbromhydrat giebt einen weissen Niederschlag, der aus kleinen, zu Gruppen vereinigten, rhombischen Prismen besteht. In sehr verdünnter Lösung tritt keine Fällung ein.

Ich stellte ein gewisses Quantum dieses Coniinsalzes dar. Je nach der Geschwindigkeit, mit der die Fällung eintritt, bildet dasselbe dickere oder dünnere Prismen oder Nadeln, es ist vollkommen farblos und verändert sich an der Luft auch bei 100—105° nicht; ein Gewichtsverlust tritt bei dieser Temperatur nicht ein. Es ist vollkommen geruchlos. Mit Aetzkali oder durch Einwirkung von Wärme entwickelt sich ein Geruch von Coniin. Es schmilzt bei 251—252°.

0,6747 g lufttrocknes Salz verloren über Chlorcalcium und beim Erwärmen auf 100—105° nicht an Gewicht.

0,1846 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 19,5° und 724,4 mm Druck.

Gefunden

N 13,81

Für das Coniinsalz

berechnet sich

N 13,7.

Meiner Ansicht nach ist dies das stabilste Coniinsalz, das wir kennen. Aehnliche Salze mit Verbindungen, die aus anderen Aldehyden stammen, werde ich darstellen lassen.

Auch mit Lösungen von *Nicotinchlorhydrat* reagiert das Ammoniumsalz gut; eine Nicotinlösung von 1 : 1000 giebt einen reichlichen, schweren, weissen Niederschlag, der aus kleinen getrennten, flachen Krystallen von länglicher, beinahe nadel förmiger Gestalt besteht; auch eine Lösung von 1 : 4000 giebt einen krystallinischen Niederschlag und selbst eine Lösung von 1 : 5000 liefert noch eine leichte Fällung. Gegen 290° färbt sich das Salz, bei 295° treten Anzeichen von Schmelzung auf und gegen 300° schmilzt das Salz vollständig zu einer braunen Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop zeigen die aus Lösungen von 1 : 100 oder von 1 : 4000 erhaltenen Fällungen das gleiche Aussehen. Das Aussehen des mit *Coniinsalzen* erhaltenen Niederschlages ist gänzlich verschieden; verdünnte Coniinlösungen geben keine Fällung. Dieses Reagens kann somit vielleicht zur Unterscheidung des Nicotins vom Coniin dienen.

Das Nicotinsalz ist in Wasser nahezu unlöslich. 0,2 g Nicotin, durch $\frac{1}{10}$ n-Chlorwasserstoffsäure in $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$ verwandelt und in ungefähr 20 ccm Wasser gelöst, ergaben bei der Behandlung mit 0,7—0,8 g des vorerwähnten Ammoniumsalzes ein Salz, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium und dann bei 100° 0,84 g wog; hätte sich das neutrale Salz

gebildet, so hätte man 0,88 g erhalten müssen. Bei einem anderen Versuche bekam ich mit 0,2 g farblosem, undestillirtem

Nicotin, dessen Siedepunkt bei 245—246° lag, 0,86 g des vorstehenden Salzes, nachdem ich das Gemisch etwa 12 Stunden lang sich selbst überlassen hatte. Durch Umkrystallisiren aus sehr grossen Mengen von siedendem Wasser erhält man kleine, aber schöne, gesonderte, durchsichtige Krystalle von prismatischer Form und hohem Glanz, die in ihrem Aussehen an die Krystalle von Calciumnitrat erinnern.

Das *Amid* der α -Cyanpropylphenylhydrozimmtsäure oder *Cymilcyanacetamid*. Dasselbe wird, wie angegeben, vermitteltst Aether extrahirt. Aus siedendem Wasser krystallisirt es gut in langen, farblosen, seidenartigen Nadeln, die in Alkohol löslich sind. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, ein Theil in etwa 4000 Theilen Wasser von 15°. In Pyridin löst es sich sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 144—144,5°. Es sublimirt, aber unter theilweiser Zersetzung. Die Lösung ist neutral und giebt mit Magnesiamilch kein Ammoniak; dagegen entwickelt sich mit Aetzkali, auch in verdünnter Lösung, in der Wärme Ammoniak. Mit alkoholischer Kalilösung tritt auch in der Wärme keine Färbung auf. Die wässrige Lösung wird weder durch Silbernitrat, noch durch Ferrichlorid oder andere Metallsalze gefällt.

I. 0,1952 g, bei 100° getrocknet, gaben 22,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 733,3 mm Druck.

II. 0,2228 g gaben 0,5941 CO₂ und 0,1500 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}$ $\begin{cases} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$		I.	II.
C	72,22	—	72,71
H	7,40	—	7,48
N	13,00	13,24	—

Auch den in Wasser wenig löslichen Rückstand, der im rohen Zustande bei 137—138° schmilzt, erhielt ich durch Umkrystallisiren in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 144° lag und deren Eigenschaften und Zusammensetzung dem Cymilcyanacetamid entsprachen.

III. Normaler Butylaldehyd und Cyanessigsäureäther.

10 g normaler Butylaldehyd von Kahlbaum wurden mit 27 ccm (circa zwei Mol.) Methylcyanacetat gemischt und 35 ccm wässriges Ammoniak vom spec. Gew. 0,900 zugesetzt. Das Ammoniak muss langsam zugesetzt werden, weil die Reaction ungemein lebhaft erfolgt; es entwickelt sich reichlich Wärme und die Flüssigkeit wird homogen und von gelblicher Farbe. Kühlung mit Wasser ist nothwendig; nach wenigen Augenblicken jedoch hat man eine feste, compacte, weisse Masse. Nach 24 Stunden wird die zwei- bis dreifache Menge Wasser zugesetzt, das Ganze wiederum sich selbst überlassen, darauf filtrirt und auf dem Filter gut ausgewaschen. Das Product ist in heissem Wasser vollständig löslich und krystallisirt daraus; es enthält jedoch eine in Aether lösliche Substanz und ich extrahire es deshalb mit diesem Lösungsmittel. Man erhält auf diese Weise zwei Producte, ein in Wasser lösliches, in Aether unlösliches — es ist dies das Ammoniumsalz des Propyldicyanglutaconimids — sowie das in Wasser und in Aether lösliche *n*-Butylcyanacetamid. Ein dem Carrick'schen analoges, unlösliches Product entsteht unter diesen Verhältnissen nicht.

Lediglich dieselben beiden Producte wurden auch bei Anwendung von Aethylcyanacetat erhalten.

n-Propyldicyanglutaconimid. Das Ammoniumsalz desselben,

wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein in weissen Krystallen erhalten. Dasselbe krystallisirt in schönen, farblosen, leichten, seidenartigen Nadeln. Es ist in kaltem, viel leichter aber in heissem Wasser löslich; sehr leicht löst es sich in Pyridin. Es hat einen stark bitteren Geschmack,

der gleichzeitig an denjenigen des Chinins und des Magnesiumsulfats erinnert.

Beim Erhitzen auf 125° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0,7024 g gaben durch Destillation mit Magnesiumnitrat 0,0547 g Ammoniak.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8(NH_4)N_3O_2$	
NH ₃	7,70	7,78

Durch Erwärmen mit 60 procentiger Schwefelsäure verwandelt es sich in β -Propyl- γ -cyanvinylelessigsäure,

von der in einer späteren Mittheilung die Rede sein wird.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit verschiedenen Metallsalzen und mit den Salzen der Alkaloïde ungemein schöne Reactionen.

Mit *Ferrichlorid* tritt eine röthliche Färbung ein, hierauf sondern sich langsam schöne Krystallnadeln in rosettenförmiger Anordnung ab, die sich beim Erwärmen zum Theil wieder lösen; beim Wiedererkalten erscheinen schöne, aber stärker gefärbte Krystalle.

Mit *Ferrosulfat* bildet sich langsam eine aus weissen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Mit *Kobaltnitrat* entstehen ungemein schöne, rosafarbene Krystallnadeln.

Kupfersulfat liefert sehr schöne lange Nadeln von grünlichgelber Farbe.

Mit *Calciumchlorid* entsteht ebenfalls ein Niederschlag von weissen Krystallnadeln, die sich beim Erwärmen auflösen.

Das *Baryumsalz* bildet farblose, prismatische Krystalle.

Kaliumchlorid liefert eine compacte Masse von weissen Krystallnadeln, die in der Kälte sehr wenig löslich sind, dagegen beim Erwärmen sich lösen.

Mit Natriumsalzen dagegen entsteht selbst in concentrirter Lösung *kein* Niederschlag.

Cinchonin- und *Chininsalze* liefern reichliche weisse Niederschläge.

Das *Cinchoninsalz* krystallisirt langsam in schönen, zu Ballen oder Drusen vereinigten Krystallen.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Lösungen von *Nicotinchlorhydrat* in einer Verdünnung von 1 : 100 und sogar von 1 : 1000 reichliche Fällungen; noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000 tritt ein, wenn auch schwacher Niederschlag ein. Der Niederschlag besteht in jedem Falle aus langen, dünnen, gekreuzten Prismen, deren Aussehen an dasjenige der Krystalle von milchsaurem Zink erinnert.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes liefert beim Behandeln mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat ein schönes *Cuproammoniumsalz* in prismatischen Krystallen von violettblauer Farbe.

Silbernitrat giebt eine schöne weisse, krystallinische Fällung, die in siedendem Wasser löslich ist. Das Wasser scheint jedoch eine geringe Zersetzung zu bewirken; ich fand nämlich in dem Salze, welches in siedendem Wasser gelöst worden war und sich aus der Lösung in Krystallen abgeschieden hatte, 33,4 pC. Silber, während das bei Behandlung mit einer ungenügenden Wassermenge ungelöst gebliebene Salz 36,3 pC. Silber enthielt und die Rechnung für das Salz

einen Silbergehalt von 34,83 pC. ergibt.

n-Butylcyanacetamid,

(β -Propyl- α -cyanpropionamid). Das mit Aether extrahirte Product, welches im rohen Zustande bei 125—126° schmilzt, wurde aus Wasser umkrystallisirt; ich erhielt dasselbe in prachtvollen, breiten und dünnen Blättern von perlmutterähnlichem Aussehen, deren Schmelzpunkt bei 125,5—126,5° lag. Dieselben sind auch in Pyridin sehr leicht löslich.

0,1600 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3518 CO₂ und 0,1258 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₃ N ₂ O	Gefunden
C	60,00	59,93
H	8,57	8,73

Dieses Amid schmilzt bei 125,5—126,5° und sublimirt in schillernden, gezackten Lamellen, seine wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Kalilauge, auch wenn diese verdünnt ist, entwickelt sich Ammoniak. Beim Erwärmen mit Bromwasser tritt keine Färbung ein; ebensowenig ist dies mit salpetriger Säure der Fall.

Um die Entstehung dieser Verbindung zu erklären muss man annehmen, es bilde sich das ungesättigte Amid,

— welches ich indessen nicht einmal in den ersten Mutterlaugen aufzufinden vermochte — und aus diesem gehe durch Aufnahme des aus der primären Reaction

stammenden Wasserstoffs das gesättigte Amid

hervor.

IV. Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther.

Die im Vorstehenden geschilderten Resultate veranlassten mich, Benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniak nach der in meiner Mittheilung über das *Dicyanoxypyridin*⁵⁾ beschriebenen Weise auf Cyanessigsäureäther einwirken zu lassen. Das Rohproduct wurde mit Aether ausgezogen; ich fand, dass dieser aus demselben eine Substanz extrahirt, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann und die sich als *Benzylcyanacetamid* zu erkennen gab. Dasselbe bildet sehr schöne glänzende, nadelförmige Krystalle, die bei 133° bis 133,5° schmelzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1746 g gaben 0,4432 CO₂ und 0,0950 H₂O.

0,2004 g „ 28,4 ccm Stickgas bei 17° und 729 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	69,00	69,21	—
H	5,74	6,08	—
N	16,08		15,64

Die Substanz ist in Aether, Alkohol und Wasser, besonders in warmem Wasser, löslich. Die Lösung reagirt neutral. Mit Magnesiamilch tritt keine Ammoniakentwicklung ein, wohl aber mit Kalilauge beim Erwärmen, auch wenn dieselbe verdünnt ist. Die Substanz sublimirt unverändert.

Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechen, wie schon gesagt, dem *Benzylcyanacetamid* Hessler's. Auch im Falle des Benzaldehyds entstehen also drei Producte: das Ammoniumsalz des *Phenyldicyandioxypyridins*, *Benzylcyanacetamid* und

⁵⁾ Sulle diciandiosipiridine, Atti della R. Acc. delle Scienze Torino **34**, 1899.

eine in *Wasser unlösliche Verbindung*, die wahrscheinlich mit der sogenannten Carrick'schen Verbindung identisch ist.

V. Anisaldehyd und Cyanessigsäureäther.

Unter den Producten der Einwirkung von Cyanessigsäureäther auf Anisaldehyd in Gegenwart von Ammoniak⁶⁾ fand ich ebenfalls eine farblose, in Aether lösliche Substanz, die in seidenartigen, dünnen Nadeln krystallisirt, in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich ist, bei 172° schmilzt und ohne Zweifel der Formel

entspricht, wie dies auch aus der folgenden Analyse hervorgeht.

0,1135 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2722 CO₂ und 0,0638 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₃	
C	64,70	65,38
H	5,88	6,28

VI. Normaler Oenanthaldehyd und Cyanessigsäureäther.

Der Oenanthaldehyd oder das Oenanthol, CII₃(CH₂)₅CHO, verhält sich wie der normale Butylaldehyd. Man erhält zwei Producte: das Ammoniumsalz des *γ-Hexyl-ββ-dicyandioxypyridins*,

und *Heptylcyanacetamid*,

die ich zusammen mit den aus anderen Aldehyden erhaltenen Producten in einer folgenden Mittheilung beschreiben werde.

⁶⁾ loc. cit.

Die von mir angegebene Reaction zwischen den Aldehyden, Cyanessigsäureäther und Ammoniak hat nach dem Vorstehenden einen sehr allgemeinen Charakter; sie dient zur Darstellung der *Dicyanglutaconimide*,

und der *monoalkylirten gesättigten Cyanacetamide*,

Benutzt man die aromatischen Aldehyde, so erhält man, wenn auch nicht in allen Fällen, gleichzeitig Producte, die in Wasser unlöslich sind und der sogenannten Carrick'schen Verbindung ähneln. Auf dieselben werde ich in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Durch die mitgetheilten Reactionen habe ich sonach ausser dem *Dicyandioxypyridin* die folgenden fünf *alkylsubstituirten Cyanacetamide*:

		Schmelzp.
Benzylcyanacetamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	133—133,5°
m-Tolylcyanacetamid	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	108—109,5°
n-Propylphenylcyanacetamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	172,5°
Anisylcyanacetamid	$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	144,5°
n-Butylcyanacetamid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{.CH}_2\text{.HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	126—126,5°

erhalten. Von diesen gelangt man zu den α -cyansubstituirtten Säuren,

In einer späteren Abhandlung werde ich die Producte beschreiben, welche man mit anderen Aldehyden, unter Anderem mit Formaldehyd und Citral, erhält. Mit Formaldehyd bekam ich eine gelbe Verbindung, die schwer zu reinigen war und sehr wahrscheinlich das Ammoniumsalz des $\beta\beta$ -Dicyanoglutaconimids,

ist.

Trifft die erstere Formel zu, so muss ich die γ -Cyanvinylessigsäure,

im anderen Falle muss ich die Glutarsäure,

erhalten.

Der eigentliche Zweck der mitgetheilten Untersuchungen war übrigens nicht, die Verbindungen von der angegebenen Form darzustellen und aufzuklären, was aus dem Wasserstoff wird, der sich von dem Dicyanpiperidinmolekül lostrennt, sondern die α - und β -Alkyl- γ -cyanvinylessigsäuren in den drei Formen zu isoliren.

Der Beschreibung dieser Säuren, von denen ich schon viele dargestellt habe, wird eine folgende Abhandlung gewidmet sein.

Turin, Pharm.-Chemisches Universitätslaboratorium.