Das *pikrinsaure Naphtomethylcarbazol* bildet schöne, rothe, bei 212° schmelzende Nadeln.

0,1370 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 22° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{16}O_7N_4$	
N	12,17	12,07

Ueber das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen; von *Wilhelm Traube*.

Nachdem lange bekannt war, dass das *Dicyan* sich *direct* mit zahlreichen Verbindungen zu vereinigen vermag, wie mit Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Aminen u. s. w., habe ich neuerdings¹⁾ gefunden, dass es sich auch an die sogenannten *Methylenverbindungen*, und zwar unter *Kohlenstoffsynthese* anlagert.

Diese Vereinigung erfolgt aber nur, wenn die Methylenkörper in Gestalt ihrer *Alkaliverbindungen* zur Verwendung gelangen.

Leitet man Cyangas in eine alkoholische Lösung von *Natriummalonsäureester*, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung momentan aufgenommen, indem die Flüssigkeit sich roth färbt und alsbald die Ausscheidung des Reactionproductes als roth gefärbtes, in Alkohol nicht lösliches Natriumsalz erfolgt.

Von den alkoholischen Lösungen der Natriumsalze anderer Methylenverbindungen wird das Dicyan ebenfalls sofort chemisch gebunden; die Bildung irgend welcher Niederschläge bleibt aber aus, und auch aus den schliesslich mehr oder weniger

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 191 und 2938.

dunkel gefärbten Lösungen sind charakterisirte Reactionsproducte entweder überhaupt nicht, oder nur in sehr untergeordneter Menge zu isoliren.

Es liegt dies daran, dass die bei der Vereinigung des Cyans mit den genannten Verbindungen sich bildenden Producte in den stark alkalischen Lösungen besonders bei längerem Verweilen sehr leicht verändert bzw. völlig zersetzt werden.

Nur der aus Dicyan und Malonester entstehende Körper wird gerade durch das Alkali in eine wohlcharakterisirte und besonders beständige Verbindung, das schon erwähnte gefärbte Natriumsalz, übergeführt.

Wenn nun schliesslich doch auch durch Einwirkung des Dicyans auf die übrigen Methylenkörper krystallisirte Reactionsproducte gewonnen wurden, so liegt dies daran, dass, wie sich ergab, die Gegenwart selbst *sehr geringer* Mengen von *Natriumäthylat* genügt, um hier die Reaction nicht nur einzuleiten, sondern auch zu Ende zu führen. Es sind nämlich die Natriumsalze der neu entstehenden Producte offenbar schwächer sauer als die Methylenverbindungen, so dass sich die Natriumsalze dieser, selbst bei sehr geringen Mengen in Lösung befindlichen Natriums, fortlaufend neu bilden und zur Wirkung gelangen können.

Wirkt das Cyan auf die stark *gekühlten*, ein wenig Natriumäthylat enthaltenden alkoholischen Lösungen der Methylenkörper, so verbindet es sich mit *einem* Mol. der letzteren, während es meist deren *zwei* bindet, wenn man die Reaction, ohne die sich stark erhaltenden Flüssigkeiten zu kühlen, vor sich gehen lässt.

Die Reactionsproducte sind krystallinisch und scheiden sich ab, sofern die Lösungen nicht zu verdünnt genommen wurden.

Wie schon bemerkt, erfolgt die Anlagerung des Cyans an die Methylenverbindungen unter Kohlenstoffsynthese, so dass z. B. die Reaction zwischen Dicyan und einem Mol. Acetessigester folgendermassen zu formuliren ist:

I.

Dass in der That in der neuen Verbindung der Kohlenstoff des Dicyans mit dem Methylenkohlenstoff des Acetessigesters verbunden ist, folgt daraus, dass das als *Cyanimino-methylacetessigester* oder kürzer als *Dicyan-Acetessigester* zu bezeichnende Additionsproduct durch Alkalien glatt in *Blausäure* und den bereits bekannten *Cyanacetessigester* gespalten wird:

Ganz in derselben Weise reagiren die aus anderen Methylenverbindungen und Cyan entstehenden analog zusammengesetzten Producte.

Die dem Dicyan-Acetessigester zuertheilte Formel I bietet sich unter Zugrundelegung der Ketonformel des Acetessigesters zunächst dar. Man könnte das Additionsproduct aber ebenso gut auch als Amino- oder Hydroxylverbindung:

formuliren, wobei, wie leicht ersichtlich ist, jede der drei Formeln noch das Auftreten von Stereoisomeren möglich erscheinen lässt, in Folge entweder der Aethylenbindung (Formel II) oder der doppelt an Kohlenstoff gebundenen Imidgruppe (Formel I und III). Es handelt sich hier jedenfalls um sehr labile Verbindungen, welche der Umlagerung nach verschiedenen Richtungen hin fähig erscheinen.

In der That gelingt es auch leicht, die in Rede stehenden Substanzen in Isomere überzuführen. Aus dem Dicyan-Acetessigester, dessen Schmelzpunkt bei 122° liegt, entstehen zwei verschiedene bei 178° bzw. 211° schmelzende Isomere, wenn man jenen mit Säuren bzw. mit secundären organischen Basen behandelt.

Der Dicyan-Malonester oder Cyaniminoisobornsteinsäureester vom Schmelzp. 93° wird durch Ammoniak in eine höher, bei 123° , schmelzende Verbindung umgelagert.

Das durch Vereinigung von Dicyan mit Acetylaceton sich bildende *Dicyan-Acetylaceton*, $\text{CN.C(=NH).CH.(CO.CH}_3)_2$, konnte sogar in vier von einander verschiedenen Formen gewonnen werden. Zwei davon entstehen aus dem ursprünglichen, als α -Verbindung zu bezeichnenden Körper wieder durch Einwirkung von Säuren resp. secundären Basen, während das dritte Isomere durch Behandeln der α -Verbindung mit Natriumäthylat sich bildet.

Dieses letzte Isomere habe ich bereits beschrieben²⁾ und damals als Trimethylenderivat angesprochen. Wenngleich die früher entwickelten Gründe für eine solche Auffassung sprechen, so hat sich ein exacter Beweis für die Richtigkeit der Annahme nicht führen lassen, und ebenso wenig ist es gelungen, für die neu aufgefundenen Isomeren einwandfrei ihre Formulierung festzustellen, so dass es wohl erübrigt, die verschiedenen Constitutionsmöglichkeiten hier zu discutiren.

In der vorliegenden Arbeit sollen für die *direct* durch Anlagerung von Dicyan an Methylenkörper gewonnenen Verbindungen immer die der obigen Formel I entsprechenden Formeln gebraucht und sie selbst als α -Verbindungen bezeichnet werden.

Da diese Substanzen noch eine dem Dicyan entstammende Cyangruppe intact enthalten, sind sie wie das Cyan selbst im Stande, noch mannigfache *Additionsreactionen* einzugehen. So vereinigen sie sich mit Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2945.

und Amidverbindungen, wobei es bemerkenswerth ist, dass diese Reactionen mit sehr wenigen Ausnahmen nur den α -Verbindungen, nicht den Isomeren, eigen sind. Ebenso werden nur die α -Verbindungen durch Alkalien glatt in Blausäure und Cyanverbindungen gespalten.

Die Cyaniminoverbindungen und zwar wieder nur in der α -Form sind weiterhin auch fähig, noch ein weiteres Molekül einer Methylenverbindung zu fixiren.

Solche, zwei Moleküle eines *Methylenkörpers* auf ein *Dicyanmolekül* enthaltende Substanzen können, wie oben erwähnt wurde, *direct* aus den Componenten entstehen bei energischer Einwirkung des Dicyans auf Methylenkörper.

Da die Anlagerung eines solchen an die zweite Cyangruppe des Dicyans sich zweifellos ebenso vollzieht, wie an die erste, so sind diese Additionsproducte als *Diiminoverbindungen* aufzufassen.

Den aus Dicyan und Acetessigester bzw. Acetylaceton entstehenden Verbindungen kommen also folgende Formeln zu:

Die Körper können entweder α,α' -Diacetyl- β,β' -diiminoadipinsäureester und symmetrisches α,α' -Tetraacetyl- β,β' -diiminobutan oder einfacher als Dicyan-di-Acetessigester und Dicyan-di-Acetylaceton bezeichnet werden.

Andere Formulierungen, wenigstens bezüglich der stickstoffhaltigen Gruppen, dürften kaum in Betracht zu ziehen sein, insbesondere nicht solche, welche Amidgruppen enthalten, da sonst die Verbindungen wohl basische Eigenschaften zeigen müssten, die ihnen indessen fehlen. Dagegen kann man der Formulierung natürlich auch die Enolformel des Acetessigesters und Acetylacetons zu Grunde legen.

Die Darstellung dieser Diiminoverbindungen kann auch in der Weise erfolgen, dass man von fertigem Dicyan-Acetessigester und Dicyan-Acetylaceton ausgeht und auf diese dann Acetessigester bzw. Acetylaceton bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat einwirken lässt.

Es gelingt, auch *Malonester* an den *Dicyan-Acetessigester* und das *Dicyan-Acetylaceton* anzulagern, wie man überhaupt zwei verschiedene Methylenverbindungen an ein Dicyanmolekül anlagern und *unsymmetrisch* constituirte Diiminoverbindungen gewinnen kann.

Wie die Cyaniminoverbindungen sind auch die Diiminoverbindungen mit wenigen Ausnahmen gegenüber Alkalien recht unbeständig, die meisten spalten unter deren Einflusse Alkohol oder Wasser ab, um in cyklisch constituirte Verbindungen überzugehen.

Bringt man z. B. den fast farblosen Dicyan-di-Acetessigester mit Natronlauge zusammen, so wird er mit gelbbrauner Farbe gelöst und man erhält auf sofortigen Zusatz von Säuren zur Lösung einen um ein Mol. Alkohol ärmeren, *tief gelb* gefärbten Körper.

Ich hatte früher angenommen, dass dieser einen aus fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalte; die eingehende Untersuchung hat aber ergeben, dass nicht eine der Methin- sondern eine der Imidgruppen an der Alkoholabspaltung theilnimmt. Der gelbe Körper ist darnach als das innere *Anhydrid* einer *Iminosäure* zu betrachten, welches wohl als *Lactam* bezeichnet werden kann.

Da die Entstehung eines viergliedrigen Ringes bei dieser Alkoholabspaltung nicht wahrscheinlich ist, so ist es jedenfalls nicht die dem Carboxäthyl zunächst stehende, sondern die entferntere Imidgruppe, welche mit jenem unter Ausscheidung von Alkohol reagirt, so dass der dabei entstehende Körper ein γ -*Lactam* ist:

Ausser auf dem eben angegebenen Wege kann das Lactam auch noch in der Weise gewonnen werden, dass man den Dicyan-Acetessigester in eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester einträgt. Die Vereinigung beider Verbindungen erfolgt hierbei unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol.

In analoger Weise sind zahlreiche Lactame gewonnen worden; insbesondere der Dicyan-Malonester vereinigt sich mit den Natriumsalzen fast aller Methylenverbindungen zu derartigen Körpern, welche alle durch ihre schöne tiefgelbe, bisweilen gelbgrüne Färbung ausgezeichnet sind.

Zur Klasse dieser γ -Lactame gehört auch das Product, welches man durch Einwirkung von Dicyan auf Natriummalonester erhält. Während Cyangas bei Gegenwart von nur wenig Natriumäthylat in der Kälte auf Malonester wie auf die anderen Methylenverbindungen unter Bindung nur *eines* Estermoleküls und Bildung des Dicyan-Malonesters einwirkt, erhält man durch Einwirkung des Cyans auf Natriummalonester das schon erwähnte intensiv gefärbte Natriumsalz.

Die durch Zersetzen des Salzes mit Säuren entstehende gelbe Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$, d. h. sie ist entstanden aus zwei Mol. Malonester und einem Dicyanmolekül unter zweifacher Alkoholabspaltung.

Die Bildung eines solchen Körpers ist nach dem Vorangehenden ohne weiteres verständlich. Es vereinigt sich das Dicyan zunächst, wie mit analogen Körpern, mit zwei Mol. des Malonsäureesters zu einem Dicyan-di-Malonester, welcher dann unter dem Einflusse des Alkalis zwei Mol. Alkohol abspaltet unter Bildung eines *Doppellactams*:

Dieses aus Cyan und Malonester entstehende Dilactam ist ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit den Alkalimetallen prachtvoll gefärbte Salze zu bilden. Es wurden verschiedene durch ihren Metall- und Wassergehalt sich unterscheidende entweder braun, rosa oder purpurroth gefärbte Natriumsalze dargestellt; das normale wasserfreie Kaliumsalz ist ziegelroth, das mit zwei Mol. Wasser krystallisirende purpurroth gefärbt.

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Dilactams; durch Alkylierung, durch Behandeln der Alkylderivate mit Ammoniak u. s. w. konnten eine ganze Reihe von Verbindungen dargestellt werden, in denen allen der charakteristische Doppelfünfring noch enthalten ist.

Dass in den zuletzt behandelten Körpern Lactame und nicht, wie früher angenommen wurde, Derivate des Cyklopentens vorliegen, geht daraus hervor, dass sie sich durch Alkalien wie andere Lactame zu *stickstoffhaltigen Säuren* aufspalten lassen.

Das Doppellactam aus Dicyan und Malonester bildet, indem gleichzeitig die Estergruppen verseift werden, die β, β' -Diiminoadipin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure; das wie oben erwähnt aus dem Dicyan-di-Acetessigester sich bildende Lactam wird durch Alkalien in die β, β' -Diimino- α, α' -diacetyl adipinsäure übergeführt. Noch leichter, schon in der Kälte, erfolgt die Oeffnung der Lactamringe bei der *Reduction* mit Natriumamalgam durch das dabei entstehende Natriumhydroxyd.

Reducirt man das obige Dilactam, so nimmt es vier At. Wasserstoff auf und das sich bildende Natriumhydroxyd spaltet die Lactamringe auf und verseift gleichzeitig die beiden Estergruppen, so dass eine *Diaminotetracarbonsäure*, die β,β' -*Diaminoadipin- α,α' -dicarbonsäure*³⁾,

entsteht.

Diese Säure lässt sich leicht in die β,β' -Diaminoadipinsäure überführen, die ebenfalls wieder ein durch Alkalien aufspaltbares Dilactam:

bildet.

Nicht nur Diiminoverbindungen, welche Carboxäthyle enthalten, gehen in cyclisch constituirte Körper über, sondern auch Verbindungen wie das Tetraacetyldiiminobutan, das Dicyan-di-Acetylaceton, indem hier beim Ringschluss ein Mol. Wasser eliminirt wird.

Ich hatte früher hier ebenfalls angenommen, dass der entstehende Körper ein Cyklopentenderivat sei, glaube aber jetzt, dass die Ringschliessung unter Betheiligung einer Imidgruppe erfolgt nach folgender Gleichung:

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4121.

Die Verbindung ist hiernach ein Abkömmling eines *Pyrrols* mit *tertiärem Stickstoffatom*.

Ein ähnlicher Körper entsteht bei der Einwirkung von Acetessigester auf Dicyan-Acetylaceton, indem das zunächst entstehende Additionsproduct sogleich Wasser abspaltet.

In den neuen Formeln ist im Gegensatze zu den früheren ein saures Wasserstoffatom enthalten, wodurch die Eigenschaft der in Rede stehenden Verbindungen, sich in Alkalien zu lösen, besser erklärt ist.

Bei der Anlagerung zweier verschiedener Methylenkörper an ein Mol. Dicyan war zu erwarten, dass gleichgültig in welcher Reihenfolge die Anlagerung erfolgt, *identische* Verbindungen resultiren würden. Dies ist aber eigenthümlicher Weise *nicht* der Fall.

Bringt man Dicyan-Acetessigester mit Malonester zusammen, so erhält man immer, mag man die Vereinigung bei Gegenwart von viel oder wenig Natrium erfolgen lassen, ein farbloses *Additionsproduct*, aus dem es unter keinen Umständen gelingt, Alkohol abzuspalten resp. ein gefärbtes Lactam zu gewinnen.

Lässt man aber *umgekehrt* Dicyan-Malonester auf Acetessigester einwirken, so entsteht ein *gelbes Lactam*, welches aus den Componenten unter Alkoholabspaltung gebildet ist. Es gelang hier nicht, ein Additionsproduct zu fassen.

Die gleichen Verhältnisse findet man bei der Anlagerung von Acetylaceton an Dicyan-Malonester und umgekehrt von Malonester an Dicyan-Acetylaceton. Während bei der ersten Reaction ein *gefärbtes Lactam* erhalten wurde, entstand bei dem zweiten Versuche ein *farbloses*, keiner Ringschliessung fähiges *einfaches*

Additionsproduct. Diese auffallenden Thatsachen dürften am einfachsten auf sterische Ursachen zurückzuführen sein, indem man annehmen kann, dass das eine Mal die Anlagerung in der Weise erfolgt, dass die NH-Gruppe eine die Ringschliessung begünstigende Stellung zum Carboxäthyl einnimmt, das andere Mal aber sich in weniger begünstigter Stellung befindet.

Hierauf scheint auch folgende Thatsache hinzudeuten. Reducirt man den Dicyan-di-Acetessigester mit Natriumamalgam, so erhält man neben einem *basischen* Reductionsproducte, dem α, δ -Diacetyl- β, γ -diaminovaleariansäureester,

einen farblosen Körper, der sich als ein *Isomeres* des Dicyan-di-Acetessigesters erwies. Dieses Isomere unterscheidet sich nun von dem gewöhnlichen Dicyan-di-Acetessigester in prägnanter Weise dadurch, dass es sich in Alkalien farblos auflöst und in der alkalischen Lösung nicht verändert, sondern beim Ansäuern unverändert zurückerhalten wird. Der gewöhnliche Dicyan-di-Acetessigester wird dagegen, wie bereits erwähnt, von Alkalien momentan in ein *gefärbtes Lactam* übergeführt.

Leider gelang es trotz vieler Versuche nicht, den Dicyan-di-Acetessigester durch einfachere, in anderen Fällen mit Erfolg angewandte umlagernde Agentien, in dieses Isomere umzuwandeln.

Bei der intramolekularen Ringschliessung der Diiminoverbindungen zeigt die Imidgruppe offenbar mehr das Bestreben mit dem Carboxäthyl als mit dem Carbonyl zu reagiren, wie aus dem Verhalten des Dicyan-di-Acetessigesters hervorgeht. Wenn nun aber durch Vereinigung des Dicyan-Acetylacetons mit Acetessigester ein ringförmiger Körper unter Austritt von Wasser entsteht, so ist daraus zu folgern, dass die Ringschliessung immer in der Weise erfolgt, dass die durch Anlagerung des *zweiten* Methylenkörpers an die Cyaniminoverbindung *neu* entstehende Imidgruppe es ist, welche mit dem Carboxäthyl oder, wo dieses nicht vorhanden, mit dem Carbonyl des zuerst mit dem Dicyan combinirten Methylenkörpers reagirt.

Aus dieser Ueberlegung ergibt sich in zweifelhaften Fällen die Constitution der cyklischen Körper.

So wird man z. B. dem durch Einwirkung von Acetessigester auf Dicyan-Malonester entstehenden Lactam die Formel

zuertheilen müssen und nicht etwa die isomere:

Von weiteren Umwandlungen, welche die Anlagerungsproducte des Cyans an Methylenkörper zeigen, seien hier noch folgende erwähnt.

Bringt man den Dicyan-Acetessigester unter Ausschluss von Wasser mit Säuren zusammen, so wird er, wie bereits angeführt, isomerisirt. Wasserhaltige Säuren dagegen bewirken Wasseranlagerung, indem ein *Säureamid*:

entsteht.

Dieses verliert beim Behandeln mit Alkalien ein Mol. Alkohol und geht dabei in eine Verbindung über, welche als ein Abkömmling des *Succinimids*, als β -Acetyl- β' -iminosuccinimid:

aufzufassen ist. Ein Methylderivat dieses letzteren Körpers entsteht, wenn das obige Amid mit Jodmethyl und Natrium-

äthylat erwärmt wird, indem gleichzeitig Alkoholabspaltung und Methylierung erfolgt.

Der Dicyan-Malonester geht bei der Einwirkung starker alkoholischer Salzsäure in eine *Estersäure* der Zusammensetzung

über, die durch Alkalien nicht wie der Dicyan-Malonester unter Blausäureabspaltung zersetzt, sondern zu *Iminooxalmalonestersäure*:

verseift wird.

Reducirt man die obige Dicyan-Malonestersäure mit Natrium-amalgam, so erhält man eine prachtvoll krystallisirende Amido-verbindung. Die Reaction besteht auch hier nicht allein in einer Wasserstoffanlagerung, sondern das aus dem Amalgam entstehende Natriumhydroxyd wirkt verseifend auf die noch vorhandene Estergruppe und die Cyangruppe. Der entstehende Körper besitzt die Zusammensetzung:

und ist als ein Monamid der *Asparagincarbonsäure* zu betrachten. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Reduction des aus Dicyan-Malonester und Acetessigester entstehenden, oben bereits erwähnten Lactams, indem dabei zunächst wohl ein Zerfall des Lactams in die Componenten eintritt.

Dass man verschiedene der durch Addition von Cyan an Methylenkörper erhaltenen *Iminoverbindungen* zu *Amidokörpern* reduciren kann, wurde im Vorangehenden mehrfach erwähnt und ist zum Theil auch schon an anderer Stelle⁴⁾ mitgetheilt worden.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4121.

Fast alle Additionsproducte werden von Natriumamalgam angegriffen, doch gelang es bisher nicht in allen Fällen, die durch den Reductionsprocess entstehenden Körper zu isoliren.

Nach den bei zahlreichen anderen Iminoverbindungen gemachten Erfahrungen hätte man wohl erwarten dürfen, dass auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Körper beim Behandeln mit Säuren den Stickstoff leicht als Ammoniak abspalten und dabei in stickstofffreie Verbindungen übergehen würden. Nach den bisherigen Versuchen trifft dies aber nicht zu, da die meisten Verbindungen selbst bei verhältnissmässig gelinder Einwirkung von Säuren total zersetzt werden.

Aber auch aus den gegen Säuren beständigen Körpern gelang es nicht, den Stickstoff hydrolytisch abzuspalten. Das durch Addition von Malonester an Dicyan-Acetessigester sich bildende Product kann z. B. längere Zeit, *ohne Veränderung zu erleiden*, mit verdünnter Salzsäure gekocht oder im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt werden. Durch lange fortgesetzte Einwirkung von salpetriger Säure gelang es schliesslich, die Hälfte des Stickstoffs zu eliminiren und zu einem nur *ein* Stickstoffatom enthaltenden Körper zu kommen. Dieses letzte Stickstoffatom konnte indessen auch durch anhaltende Einwirkung der salpetrigen Säure nicht entfernt werden.

Da die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen als festgelegt gelten kann, so muss man zur Erklärung ihres von dem anderer Iminoverbindungen abweichenden Verhaltens annehmen, dass in jenen complicirter zusammengesetzten Verbindungen die Imidgruppen durch die benachbarten Gruppen gewissermassen geschützt sind gegen die Einwirkung mancher Reagentien.

Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Malonester;von *C. Hoepner*.*Dicyan-Malonester; Cyaniminoisobornsteinsäureester, C₉H₁₂N₂O₄.*

0,2 g Natrium werden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, dazu 50 g Malonester gegeben und in das in einem Kolben befindliche, stark gekühlte Gemisch Cyangas in mässigem Strome eingeleitet. Die Lösung färbt sich zuerst weinfarben, nach und nach dunkler und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Man unterbricht den Gasstrom, sobald sich aus der Gewichtszunahme ergibt, dass die Flüssigkeit etwa ein Molekulargewicht Dicyan, auf angewandten Malonester berechnet, aufgenommen hat.

Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat rasch im Vacuum eingedampft, wobei sich eine neue Menge des Reactionproductes krystallinisch abscheidet. Die beiden Krystallisationen sind nach dem Auswaschen mit stark abgekühltem Alkohol fast farblos und für die meisten Zwecke direct verwendbar.

Die Mutterlauge versetzt man mit viel Wasser, wodurch eine dunkle, ölige, langsam fest und krystallinisch werdende Ausscheidung bewirkt wird. Dieses Product bleibt auch nach dem Absaugen und Auswaschen stark gefärbt und muss zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt werden.

Die Gesamtausbeute an Dicyan-Malonester beträgt etwa 55 pC. vom Gewichte des angewandten Malonesters.

Wasser und Benzol lösen den Ester in der Kälte nur wenig; in heissem, wie kaltem Alkohol und heissem Benzol ist er dagegen leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93°.

Der Dicyan-Malonester besitzt saure Eigenschaften und wird schon in der Kälte von wässrigen, verdünnten Alkalien aufgenommen. Eine Zeit lang bleibt der Körper in einer solchen Lösung unverändert; bei längerem Verweilen oder auf Zusatz concentrirteren Alkalis wird er in Cyanwasserstoff und

Cyanmalonester gespalten. Löst man den Ester in wenig absolutem Alkohol und fügt dazu einen Ueberschuss starken alkoholischen Ammoniaks, so erhält man nach Ablauf von 24 Stunden und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen dunklen, allmählich erstarrenden Rückstand, der neben unverändertem Ausgangsmaterial einen isomeren Körper enthält, der als β -Dicyan-Malonester bezeichnet werden soll.

Zur Scheidung der Isomeren kann man entweder das Gemisch beider wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisiren, bis der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle auf 123° gestiegen ist, oder aber man behandelt das Gemenge mit verdünntem Alkali, welches den ursprünglichen Dicyan-Malonester leicht löst, den isomeren Ester aber zurücklässt.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man diesen nochmals aus heissem Wasser um. Die weissen Nadelchen der reinen Verbindung schmelzen bei 123° .

0,2587 g gaben 0,4813 CO_2 und 0,1380 H_2O .

0,1934 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 16° und 755,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$	
C	50,94	50,73
H	5,66	5,93
N	13,21	13,19

Dicyan-Malonestersäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Löst man den Dicyan-Malonester in möglichst wenig Alkohol und fügt dazu concentrirte alkoholische Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei farbloser Krystalle. Man trocknet diese nach dem Absaugen im Exsiccator über Natronkalk und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser; die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Man erhält denselben Körper, die Dicyan-Malonestersäure, auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den Dicyan-Malonester. Dieser wird von der Säure farblos gelöst und man erhält die Estersäure durch Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser. Man kann den Körper

auch in der Weise leicht gewinnen, dass man in eine alkoholische, wenig Natriumäthylat enthaltende Lösung von Malonester zuerst die nöthige Menge Cyangas einleitet und die Flüssigkeit dann sofort mit starker alkoholischer Salzsäure versetzt. Man erhält dann an Stelle des leicht löslichen Dicyan-Malonesters die viel schwerer lösliche Estersäure.

Der Schmeltpunkt der reinen Verbindung liegt bei 238° .

0,2236 g gaben 0,3734 CO_2 und 0,0842 H_2O .

0,1887 g „ 24,4 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gefunden
C	45,65	45,55
H	4,35	4,18
N	15,22	15,05

Iminooxal-malonestersäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_6$.

Zur Darstellung der Iminooxal-malonestersäure versetzt man in einem Reagensglase 1 g Dicyan-Malonestersäure mit 3 ccm $\frac{4}{1}$ n-Natronlauge, d. h. etwas mehr als zwei Molekulargewichten Natriumhydroxyd, und erwärmt das Gemisch vorsichtig im Wasserbade. Die anfangs klare Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung eines farblosen Niederschlages, indem sich gleichzeitig reichlich Ammoniak entwickelt. Man kühlt nun rasch ab und übersättigt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd, dem etwas Blausäure beigemengt ist, erfolgt klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit die freie Säure in farblosen Krystallen ausscheidet. Diese ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, während sie in der Wärme von beiden Lösungsmitteln reichlich aufgenommen wird. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt sie in glänzenden, farblosen Nadelchen aus, welche bei 134° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Man kann die Säure auch durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen mit Schwefelsäure reinigen.

0,1849 g gaben 0,2796 CO_2 und 0,0779 H_2O .

0,1645 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 12° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_9O_6N$	Gefunden
C	41,38	41,24
H	4,43	4,68
N	6,90	7,28

Der sich bei der Verseifung der Dicyan-Malonestersäure mit Natronlauge zunächst ausscheidende Niederschlag ist das in Wasser ziemlich schwer lösliche Natriumammoniumsalz der Iminooxalmononestersäure.

Will man das Salz selbst gewinnen, so schlägt man folgendes Verfahren ein: Man versetzt in einer Schale 5 g fein gepulverte Dicyan-Malonestersäure mit 15 ccm $\frac{4}{1}$ n-Natronlauge, worauf nach Verlauf von etwa 15 Minuten Auflösung erfolgt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° erhält man eine reichliche Abscheidung des Natriumammoniumsalzes. Zur Reinigung befreit man es auf Thon von der Mutterlauge, löst es dann in Wasser und giebt zur Lösung so viel Alkohol, dass ein reichlicher Niederschlag entsteht. Man erwärmt jetzt die Flüssigkeit, bis dieser wieder in Lösung gegangen ist und erhält beim nunmehrigen Erkalten das Salz in weissen Krystallblättern.

0,2221 g gaben 0,2845 CO_2 und 0,0972 H_2O .

0,1436 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

0,2222 g „ 0,0659 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_7H_{11}O_6N_2Na$	Gefunden
C	34,71	34,93
H	4,55	4,96
N	11,57	11,45
Na	9,50	9,62

Asparagincarbonsäuremonamid, $C_6H_8N_2O_5$.

5 g Dicyan-Malonestersäure werden fein gepulvert mit 20 ccm Wasser übergossen und dazu 50 g etwa dreiprocentiges Natriumamalgam gefügt. Man überlässt das Gemisch sich selbst, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt.

Nach etwa 12 Stunden ist das Amalgam zerflossen und man übersättigt nunmehr die Flüssigkeit mit etwa 30 procentiger Schwefelsäure, worauf sich allmählich schön ausgebildete Krystalle des Sulfats der Aminosäure ausscheiden. Diese selbst erhält man durch Versetzen der alkalischen Reductionsflüssigkeit mit Essigsäure anstatt mit Schwefelsäure und zwar gewinnt man etwa den fünften Theil des Gewichts der zur Reduction angewandten Estersäure.

Zur Reinigung wird die Aminosäure in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt, wodurch man sie in farblosen Täfelchen erhält, die bei 120° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Der Rückstand färbt sich dabei schön rosa.

Man erhält das Monamid der Asparagincarbonsäure auch durch Reduction des später zu beschreibenden Lactams, welches durch Einwirkung von Natriumacetessigester auf Dicyan-Malonester entsteht. Man reducirt das Lactam genau in derselben Weise, wie für die Reduction der Dicyan-Malonestersäure angegeben.

- I. 0,1765 g gaben 0,2211 CO_2 und 0,0750 H_2O .
 0,1700 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.
 II. 0,1667 g „ 0,2073 CO_2 und 0,0711 H_2O .
 0,1948 g „ 27,7 ccm Stickgas bei 23° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	34,09	34,16	33,92
H	4,55	4,72	4,73
N	15,90	15,83	15,82

Dicyan-di-Malonesterdilactam; β,β' -Diiminoadipin- α,α' -dicarbonsäureesterdilactam, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$.

Fügt man zu einer Lösung von 0,23 g Natrium in absolutem Alkohol 0,8 g Malonester und dann eine absolut-alkoholische Lösung von 1 g Dicyan-Malonester, so erfolgt die Vereinigung beider Verbindungen, indem zwei Mol. Alkohol abgespalten werden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei zunächst rosa und das Reactionsproduct fällt bald als rothes Natriumsalz

aus. Um grössere Mengen dieses letzteren darzustellen leitet man zweckmässiger *direct* Cyangas in Alkohol, der Natriummalonester gelöst oder suspendirt enthält. Gewöhnlich wurden folgende Verhältnisse eingehalten:

Man löste 15 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol, fügte dazu 100 g Malonester und leitete so lange Cyangas in nicht zu langsamem Strome in die Flüssigkeit, bis etwa 18 g aufgenommen waren.

Das Gas wird unter lebhafter Wärmeentwicklung gebunden und bevor noch das Einleiten des Gases beendet ist, beginnt das Natriumsalz des Dilactams sich abzuscheiden. Kühlt man die Flüssigkeit während des Gaseinleitens, so verzögert sich die Bildung des Niederschlages. Seine Ausscheidung dauert in jedem Falle auch noch nach Abstellen des Gasstromes fort und ist erst nach etwa 24 Stunden beendet, worauf man das Salz durch Absaugen von der braunen Mutterlauge trennt. Man wäscht den Niederschlag so lange mit absolutem Alkohol aus, bis dieser farblos abläuft und trocknet ihn dann im Vacuum über Schwefelsäure. Aus 100 g Malonester erhält man 70 g bis 80 g des durch seine schöne rothe Farbe ausgezeichneten Salzes.

Dieses ist nie ganz rein, sondern enthält geringe Mengen Cyannatrium. Behandelt man es mit Säuren, so erhält man das freie Dilactam als gelbliches Pulver, dessen auf die Formel $C_{12}H_{12}O_6N_2$ stimmende Analysen schon früher mitgetheilt wurden.

Trägt man das Dilactam fein gepulvert in alkoholische Natriumäthylatlösung ein, so wird es in das rothe Natriumsalz zurückverwandelt. Dieses ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, von Wasser wird es mit rother Farbe aufgenommen. Das freie Dilactam wird von wässrigem Alkali mit ebenfalls rother Farbe gelöst.

Erwärmt man das Salz mit der 20 fachen Menge Wasser bis zur völligen Lösung und fügt etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich ein schmutzig brauner, anscheinend amorpher Niederschlag aus. Durch Erwärmen der Flüssigkeit geht er wieder

in Lösung und man erhält beim darauf folgenden Erkalten stark glänzende, braune Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_8N_2Na_2$ besitzen.

Da man beim Uebergiessen dieses Salzes mit Mineralsäuren das Dilactam erhält, so ist dieses zweifellos die dem Salze zu Grunde liegende Säure, so dass jenes als zwei Mol. Krystallwasser enthaltendes Dinatriumsalz des Dilactams,

anzusehen ist.

Früher⁵⁾ war das Salz nicht als solches aufgefasst worden, sondern irrthümlicher Weise als wasserfreies Dinatriumsalz einer von dem Dilactam durch den Mehrgehalt von zwei Mol. Wasser sich unterscheidenden Verbindung.

Ein Natriumsalz des Dilactams von anderer Zusammensetzung gewinnt man bei der Einwirkung von nur wenig Wasser auf das ursprüngliche rothe Natriumsalz. Vermischt man dieses in einem Reagensglase mit der dreifachen Wassermenge, so erstarrt das anfangs dünnflüssige Gemisch nach einiger Zeit zu einem Brei von hell rosenrothen Nadelchen. Erwärmt man nun längere Zeit auf etwa 80°, so wird die Masse wieder dünnflüssig, indem die Farbe in Purpurroth übergeht. Man setzt das Erwärmen so lange fort, bis der sich jetzt ausscheidende schwere purpurrothe Niederschlag sich völlig abgesetzt hat. Er wird darauf noch heiss abgesaugt und im Vacuum getrocknet.

0,2786 g gaben 0,4594 CO₂ und 0,0909 H₂O.

0,2136 g „ 0,3529 CO₂ „ 0,0727 H₂O.

0,1947 g „ 15 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

0,2685 g „ 20,2 ccm Stickgas „ 12° „ 770 mm Druck.

0,2131 g „ 0,0621 Na₂SO₄.

0,2766 g „ 0,0824 Na₂SO₄.

0,3171 g „ 0,0945 Na₂SO₄.

Gefunden

C	44,98	45,06	—
H	3,63	3,78	—
N	9,05	9,09	—
Na	9,45	9,66	9,67

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 192.

Die mit Material verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen stimmen, wie man sieht, unter einander überein, doch ist eine einfache Formel aus den Zahlen nicht auszurechnen. Dass das Salz ein directer Abkömmling des Dilactams ist, geht daraus hervor, dass nach den Ergebnissen der Analysen das Verhältniss von Stickstoff zu Kohlenstoff und Sauerstoff das gleiche ist wie im Lactam. Dieses wird auch aus dem Salze beim Zusammenbringen mit Säuren erhalten.

Die oben erwähnten sehr leicht veränderlichen rosenrothen Nadelchen, welche zuerst bei der Einwirkung von wenig Wasser auf das ursprüngliche rothe Natriumsalz des Dilactams entstehen, scheiden dieses letztere ebenfalls beim Versetzen mit Säuren ab, so dass sie ein viertes Natriumsalz dieses Körpers darstellen. Ihre genauere Zusammensetzung zu ermitteln gelang wegen der leichten Veränderlichkeit der Substanz nicht.

Einwirkung von Dicyan auf Kaliummalonester.

Bei der Einwirkung des Cyangases auf die Kaliumverbindung des Malonesters muss die Menge des Alkohols grösser genommen werden als bei den Versuchen mit Natriummalonester wegen der geringeren Löslichkeit des Kaliumsalzes.

Man erhält beim Einleiten des Dicyans zunächst einen äusserst voluminösen, schwer zu filtrirenden Niederschlag, der jedoch dicht und krystallinisch wird, wenn man ihn mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung lässt. Nach dem nunmehrigen Absaugen ist er schön ziegelroth gefärbt und wie die analoge Natriumverbindung in indifferenten Lösungsmitteln kaum löslich.

Von Wasser wird er aufgenommen und man erhält durch Zusatz von Alkohol zu einer solchen Lösung purpurrothe Krystalle, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können.

0,1918 g gaben 0,2584 CO_2 und 0,0642 H_2O .

0,1572 g „ 10 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

0,2418 g „ 0,1091 K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6N_2K_2 + 2H_2O$	Gefunden
C	36,73	36,74
H	3,57	3,72
N	7,14	7,32
K	19,90	20,26

Dicyan-di-Malonsäure; β,β' -Diiminoadipin- α,α' -dicarbonsäure,

Zur Aufspaltung und gleichzeitigen Verseifung des Dilactams kocht man dessen Natriumsalz mit 20—25 Gewichtstheilen vierprocentiger Natronlauge etwa fünf Minuten lang, ungeachtet der dabei eintretenden Ammoniakentwicklung. Die Lösung wird dann auf 0° abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt und nach etwa einer halben Stunde die abgeschiedene gelbbraune, voluminöse Masse abgesaugt. Man löst diese nun in Ammoniak, filtrirt, wenn nöthig, und verdünnt so stark, dass beim Zusatz von Schwefelsäure die Lösung im ersten Augenblicke klar bleibt. Die darauf allmählich in gelben Nadelchen auskrystallisirende Säure wird zur weiteren Reinigung nochmals in das Ammonium- und darauf Baryumsalz übergeführt. Zu dem Zwecke löst man sie in stark verdünntem Ammoniak, fügt Baryumchlorid hinzu und erwärmt die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade, bis der entstandene Niederschlag sich völlig abgesetzt hat. Schliesslich wird mit Essigsäure angesäuert, das Baryumsalz abfiltrirt und mit stark verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so gewonnene Diiminosäure wird zur Trennung von etwa noch beigemengtem Baryumsalz abermals in Ammoniak gelöst und dann mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die gelben Nadelchen wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2072 g gaben 0,2751 CO_2 und 0,0664 H_2O .

0,1454 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

II. 0,2667 g „ 0,3064 CO_2 und 0,0859 H_2O .

0,1564 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8O_8N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	36,92	36,21	36,85
H	3,07	3,56	3,58
N	10,77	10,59	11,10

Alkylierung des Dilactams.

α, α' -Dimethyl-(Diäthyl-) β, β' -diiminoadipin- α, α' -dicarbonsäureesterdilactam, $C_{14}H_{16}N_2O_6$; $C_{16}H_{20}N_2O_6$.

Kocht man das erste rothe Natriumsalz des Dilactams mit zwei Mol. Jodmethyl und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, so erfolgt im Verlaufe von etwa zwei Stunden völlige Lösung und die resultirende dunkelbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei tief gelb gefärbter Nadeln, der Dimethylverbindung des Lactams.

Die Analyse des bei 150° schmelzenden Körpers ist bereits früher mitgetheilt worden. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von Alkohol wird sie in der Hitze reichlich aufgenommen, während sie in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist. Zum Unterschiede von dem Dilactam wird sie von Alkalien nicht gelöst. Kocht man den Körper mit Alkalien, so wird er unter Ammoniakentwicklung allmählich völlig zersetzt.

Die entsprechende Diäthylverbindung wurde in analoger Weise dargestellt.

Da sie jedoch in Alkohol beträchtlich schwerer löslich ist, so musste eine entsprechend grössere Menge des Lösungsmittels genommen werden. Sie krystallisirt ebenfalls in schönen gelben Nadeln, die bei 156° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1899 g gaben 0,3964 CO_2 und 0,1021 H_2O .

0,1724 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2$	Gefunden
C	57,14	56,93
H	5,95	5,97
N	8,33	8,58

Leitet man in die alkoholische Lösung der Dimethylverbindung Ammoniakgas ein oder suspendirt man sie in starkem alkoholischem Ammoniak, so wird sie in einen gelben Körper übergeführt, der zum Unterschiede von der Ausgangssubstanz in siedendem Alkohol nicht löslich ist. Auch Wasser, Eisessig, Benzol lösen den Körper kaum; doch wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert wiedergewonnen.

In dieser äusserst stabilen Substanz liegt offenbar das dem Diäthylester entsprechende Diamid vor; indessen haben die Stickstoffbestimmungen zu niedrige Werthe ergeben, was wohl auf die Unmöglichkeit zurückzuführen ist, den Körper in genügender Weise durch Umkrystallisiren zu reinigen.

0,1393 g gaben 27,1 ccm Stickgas bei 26° und 761 mm Druck.

0,1259 g „ 24 ccm Stickgas „ 25° „ 762 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{10}O_4N_4$		I.	II.
N	22,40	21,60	21,51

Das analoge Diamid des diäthylirten Lactams wurde in der Weise dargestellt, dass man dieses in starkem alkoholischem Ammoniak suspendirte und das Gemisch 24 Stunden sich selbst überliess. Das so erhaltene Diamid konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig rein gewonnen werden.

0,2123 g gaben 0,4016 CO_2 und 0,0914 H_2O .

0,1410 g „ 24,5 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden
$C_{12}H_{14}O_4N_4$		
C	51,80	51,59
H	5,04	4,78
N	20,15	20,08

Um das Diamid des dimethylirten Dilactams in die zugehörige Dicarbonsäure überzuführen, wird es mit etwas mehr als zwei Molekulargewichten Natriumhydrat und einer reichlichen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Entwicklung von Ammoniak geht es allmählich in Lösung, worauf man abkühlt und mit Säure versetzt. Hierbei scheiden sich

blassgelbe Nadelchen ab, die durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Säure gereinigt werden können.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist die Verbindung das α, α' -Dimethyl- β, β' -diiminoadipin - α, α' -dicarbonsäuredilactam.

0,1276 g gaben 0,2226 CO_2 und 0,0407 H_2O .

0,1486 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 15° und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$	
C	47,62	47,58
H	3,18	3,54
N	11,11	10,97

Anlagerung von Methylenverbindungen an den Dicyan-Malonester.

Dicyan-Malonacetessigesterlactam, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$.

Lässt man den Dicyan-Malonester in alkoholischer Lösung auf das Natriumsalz eines Methylenkörpers einwirken, so erfolgt Vereinigung beider Verbindungen unter Alkoholabspaltung. Die dabei entstehenden Substanzen sind, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, als Lactame von Iminosäuren aufzufassen. Der auf solche Weise aus Dicyan-Malonester und Natriumacetessigester gewonnene Körper soll, um einen zu langen Namen zu vermeiden, kurz als Dicyan-Malonacetessigesterlactam bezeichnet werden und in analoger Weise die entsprechenden, bei Anwendung anderer Methylenkörper erhaltenen Verbindungen.

Zur Darstellung des obigen Lactams werden 0,1 g Natrium in 6—8 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 0,6 g Acetessigester und dann 1 g Dicyan-Malonester gefügt. Beim Schütteln geht dieser allmählich mit dunkelrother Farbe in Lösung, indem die Flüssigkeit sich schwach erwärmt. Versetzt man nach Verlauf einiger Stunden mit stark verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, so erfolgt Farbumschlag nach gelb und das Reactionsproduct scheidet sich krystallinisch ab. Es ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel

erhält man gelbe Nadeln, die bei 103° anfangen zu schmelzen, aber erst bei 137° völlig verflüssigt sind.

0,2108 g gaben 0,4084 CO_2 und 0,1004 H_2O .

0,1811 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$	Gefunden
C	52,70	52,84
H	5,41	5,29
N	9,46	9,63

Will man grössere Mengen der Verbindung bereiten, so verfährt man folgendermassen:

Man leitet, wie bei der Darstellung des Dicyan-Malonesters angegeben, ein Molgew. Dicyan in eine mit etwas Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Malonester und fügt darauf eine alkoholische Natriumacetessigesterlösung dazu; doch nicht die theoretisch für die angewandte Menge Malonester berechnete Menge, sondern nur etwa zwei Drittel dieser. Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen und übersättigt die rothe Flüssigkeit dann mit Schwefelsäure. Das Lactam wird zunächst als rothes Oel gefällt, das bald zu gelben Krystallen erstarrt.

Die Reduction des Lactams zum Asparagincarbonensäureamid wurde bereits oben bei der Beschreibung dieses Körpers erwähnt.

Dicyan-Malonmethylacetessigesterlactam, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$.

Bringt man ein Molgew. Dicyan-Malonester zu einer Auflösung eines Molgew. Natriummethylacetessigester in wenig absolutem Alkohol, so erfolgt bei längerem Umschütteln völlige Auflösung. Die dunkle Flüssigkeit wird nach etwa 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Reactionsproduct ölig gefällt wird. Nach einiger Zeit wird es fest und kann dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die gelben Nadelchen des Lactams schmelzen bei 139° .

0,2062 g gaben 0,4074 CO_2 und 0,1090 H_2O .

0,1946 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6N_2$	Gefunden
C	54,19	53,84
H	5,81	5,87
N	9,03	9,31

Aehnliche Lactame wurden durch Einwirkung von Aethyl- und Benzylacetessigester auf Dicyan-Malonester gewonnen.

Dicyan-Malonbenzoylessigesterlactam, $C_{18}H_{18}N_2O_6$.

Das durch Einwirkung von Dicyan-Malonester auf Natriumbenzoyl ester in alkoholischer Lösung sich im Verlaufe mehrerer Stunden bildende Lactam fällt auf Zusatz von Säuren sogleich krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol wird es in schönen gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 194^0 liegt.

0,2013 g gaben 0,4454 CO_2 und 0,0891 H_2O .

0,1970 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 17^0 und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_6$	Gefunden
C	60,34	60,34
H	5,03	4,97
N	7,82	8,11

Dicyan-Malonacetbernsteinsäureesterlactam, $C_{17}H_{22}N_2O_8$.

Lässt man auf die absolut alkoholische Lösung von 0,1 g Natrium und 1,1 g Acetbernsteinsäureester 1 g Dicyan-Malonester einwirken, so erhält man auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu dem Gemisch ein halbfestes Product, welches nach dem Waschen mit Wasser beim nachherigen Anreiben mit Alkohol allmählich erhärtet. Schliesslich wurden gelbe Krystalle gewonnen, die bei 116^0 schmelzen und die gleich den anderen Lactamen in Wasser schwer, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

0,2107 g gaben 0,4131 CO_2 und 0,1123 H_2O .

0,1874 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 16^0 und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_8N_2$	Gefunden
C	53,40	53,47
H	5,76	5,92
N	7,33	7,66

Dicyan-Malonesteracetylacetonlactam, $C_{12}H_{14}O_5N_2$.

Zu der concentrirten alkoholischen Lösung von je einem Molgew. Natriumäthylat und Acetylaceton wird die äquivalente Menge Dicyan-Malonester gegeben und durch Umschütteln in Lösung gebracht. Säuert man nach einigen Stunden an, so scheidet sich das aus den Componenten unter Alkoholabspaltung entstandene Lactam ölig aus. Nach dem Abspülen mit Wasser wird es beim Verreiben mit Alkohol fest und krystallinisch. Aus heissem Benzol oder Alkohol scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in Nadeln von tief gelber Farbe ab, die bei 135° schmelzen.

0,1266 g gaben 0,2510 CO_2 und 0,0616 H_2O .

0,1489 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$	Gefunden
C	54,14	54,08
H	5,26	5,41
N	10,53	10,49

Aufspaltung der Lactame.

Während alle Versuche, die eben beschriebenen Lactame durch Alkalien aufzuspalten bzw. zu verseifen, nicht zu krystallisirenden Verbindungen führten, erhält man solche beim Behandeln der Lactame mit alkoholischer Salzsäure. Zu diesem Zwecke wurden die durch Combination des Dicyan-Malonesters mit Acetessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton gewonnenen Lactame in wenig Alkohol gelöst und zur Lösung concentrirte alkoholische Salzsäure gefügt. Unter Erwärmung erfolgte bald völlige Entfärbung der anfangs gelben Lösungen, indem sich in allen Fällen derselbe Körper ausschied, der durch seine Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und durch

die Analyse als die oben beschriebene Dicyan-Malonestersäure erkannt wurde.

Die Einwirkung der Salzsäure erfolgt wohl in der Art, dass zunächst unter Wasseraufnahme der Lactamring geöffnet und eine Diiminoverbindung gebildet wird, die dann weiter in einen Methylenkörper und eine Cyaniminoverbindung, die Dicyan-Malonestersäure, zerfällt:

Einen analogen Zerfall erleiden die Lactame, z. B. das Dicyan-Malonacetessigesterlactam, wie oben schon angeführt wurde, bei der Reduction mit Natriumamalgam, nur dass hier nicht die Dicyan-Malonestersäure erhalten wird, sondern deren Reductionsproduct, das Asparagincarbonsäureamid.

Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton.

Von *M. Braumann*.

α-Dicyan-Acetessigester; Cyaniminomethylacetessigester,

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$.

Der *α*-Dicyan-Acetessigester wird in der früher von W. Traube angegebenen Weise gewonnen durch Einleiten von Cyangas in eine absolut alkoholische Lösung von Acetessigester, welcher einige Decigramm Natriumäthylat zugesetzt wurden. Man thut gut, sobald sich eine hinreichende Menge des Additionsproductes krystallinisch abgeschieden, dieses durch Absaugen von der Mutterlauge zu trennen und letztere dann von Neuem

mit Cyan zu behandeln, da das zuerst sich abscheidende Reactionsproduct erheblich reiner ist als die späteren Krystallisationen.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung besitzt den früher von W. Traube angegebenen Schmelzp. 122° .

Werden einige Gramm des Körpers mit alkoholischem Ammoniak übergossen, durch Erwärmen in Lösung gebracht und dann noch so viel Lösungsmittel zugegeben, dass in der Kälte keine *sofortige* Ausscheidung erfolgt, so bilden sich nach etwa eintägigem Stehen schöne, gelblichweisse Krystalle, die nun auch beim Erwärmen der Flüssigkeit ungelöst bleiben. Sie zersetzen sich bei $209\text{--}211^{\circ}$ unter Dunkelfärbung.

0,2069 g gaben 0,3670 CO_2 und 0,1234 H_2O .

0,2107 g „ 38,3 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden
C	48,24	48,37
H	6,53	6,63
N	21,11	21,12

Wie aus diesen Analysen hervorgeht, ist der Körper ein directes Additionsproduct von einem Mol. Ammoniak zu einem Mol. des Dicyan-Acetessigesters, welches wohl als Amidin aufzufassen ist.

Es spaltet sehr leicht wieder Ammoniak ab, so beim Erhitzen auf 100° und auch beim Kochen mit Wasser.

α -Acetyl- α' -iminosuccinaminsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$.

2 g des fein gepulverten α -Dicyan-Acetessigesters werden mit 10 ccm Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Umrühren auf 60° erwärmt, wobei die Substanz mit gelber Farbe allmählich in Lösung geht. Kühlt man nunmehr die Flüssigkeit rasch ab, so erstarrt sie fast völlig zu einem Brei glänzender Blättchen. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und aus Aceton unter Zusatz von

Thierkohle umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt bei 142° .

0,1690 g gaben 0,2991 CO_2 und 0,0938 H_2O .

0,1495 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

0,1215 g „ 14,6 ccm Stickgas „ 19° „ 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	
C	48,00	48,27
H	6,00	6,17
N	14,00	13,96 13,93

Bei der Darstellung der Verbindung, die aus dem Dicyanacetessigester durch Wasseranlagerung entsteht, müssen die oben angegebenen Verhältnisse genau eingehalten werden, da bei Gegenwart von zu viel Säure oder bei zu hoher Temperatur sehr leicht völlige Zersetzung eintritt unter Bildung nicht krystallisirender Substanzen.

Acetylaminosuccinimid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Ein Mol. des obigen Succinaminosäureesters wird mit einem Molgew. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung versetzt, wobei schon in der Kälte Lösung unter Gelbfärbung eintritt. Säuert man nun vorsichtig an, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der nicht durch Umkrystallisiren, sondern nur durch wiederholtes Lösen in der gerade hinreichenden Menge Alkali und Ausfällen mit verdünnter Säure gereinigt werden kann. Man erhält so den Körper in kleinen Täfelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist die Verbindung aus der vorigen durch Abspaltung von Alkohol entstanden; sie wird am einfachsten als ein Substitutionsproduct des Succinimids betrachtet.

0,1918 g gaben 0,3260 CO_2 und 0,0693 H_2O .

0,1744 g „ 0,2973 CO_2 und 0,0610 H_2O .

0,1028 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

0,1133 g „ 17,3 ccm Stickgas „ 19° „ 758 mm Druck.

0,1848 g „ 28,6 ccm Stickgas „ 16° „ 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_6H_6N_2O_3$	I.	II.	III.
C	46,74	46,37	46,99	—
H	3,89	4,01	3,88	—
N	18,18	17,40	17,51	17,60

Ein Methylderivat des Körpers wird auf folgende Weise gewonnen:

Man übergiesst ein Molgew. des α -Acetyl- α' -iminosuccinaminsäureesters mit wenig Alkohol, der ein Molgew. Natrium gelöst enthält, und fügt dazu ein Molgew. Jodmethyl. Dieses Gemisch erhält man sodann etwa eine Stunde in gelindem Sieden. Schon in der Wärme beginnt ein schwach gelb gefärbter Niederschlag sich auszuschcheiden, der sich schwer in absolutem Alkohol, Chloroform, ziemlich leicht dagegen in Aceton, Wasser und verdünntem Alkohol löst. Durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel erhält man bei $226-227^\circ$ schmelzende Kryställchen.

0,1127 g gaben 0,2078 CO_2 und 0,0505 H_2O .

0,1063 g „ 15,2 ccm Stickgas bei $18,5^\circ$ und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_8N_2O_3$	
C	50,00	50,28
H	4,77	4,97
N	16,67	16,42

β -Dicyan-Acetessigester.

Zur Ueberführung in die β -Verbindung wird der α -Dicyan-Acetessigester mit etwa der fünffachen Gewichtsmenge Eisessig übergossen, in welcher er sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit dunkelrother Farbe auflöst. Nachdem die Flüssigkeit sich abgekühlt hat, wird sie mit Wasser versetzt und dadurch die Abscheidung stark gefärbter Krystalle bewirkt. Man reinigt diese durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und erhält schliesslich farblose, rhombische Tafeln, die bei 178° schmelzen.

Man kann zur Gewinnung dieses Isomeren die α -Verbindung auch unter Erwärmen in der fünffachen Menge abso-

luten Alkohols lösen, der etwas Salzsäuregas enthält. Beim Erkalten scheidet sich der β -Dicyan-Acetessigester krystallinisch ab.

0,1768 g gaben 0,3407 CO₂ und 0,0899 H₂O.
 0,1570 g „ 21,3 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.
 0,1841 g „ 24,4 ccm Stickgas „ 17° „ 764 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃	
C	52,74	52,56
H	5,50	5,64
N	15,38	15,39 15,42

Mit Ammoniak vereinigt sich das Isomere nicht im Verhältniss gleicher Moleküle wie die α -Verbindung, sondern es treten zwei Mol. des Esters an ein Ammoniakmolekül, indem gleichzeitig Eliminirung eines Alkoholmoleküls erfolgt.

Zur Darstellung der neuen Verbindung wird der β -Ester in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich fast farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 219° besitzen.

0,1369 g gaben 0,2507 CO₂ und 0,0652 H₂O.
 0,1528 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₅	
C	50,14	49,94
H	5,07	5,29
N	20,89	20,89

γ -Dicyan-Acetessigester.

Ein Molgew. α -Verbindung wird in alkoholischer Lösung mit der einem Molgew. entsprechenden Menge frisch destillirten Monoäthylanilins versetzt. Im Verlaufe von etwa 24 Stunden erfolgt eine reichliche Ausscheidung farbloser Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 211° schmelzen und die ein weiteres Isomeres des Dicyan-Acetessigesters darstellen.

0,1651 g gaben 0,3168 CO₂ und 0,0827 H₂O.
 0,1828 g „ 0,3551 CO₂ „ 0,0929 H₂O.
 0,1093 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,74	52,33	52,98
H	5,50	5,70	5,65
N	15,38	15,74	—

Dasselbe Isomere erhält man auch durch Stehenlassen des α -Dicyan-Acetessigesters mit secundären Basen der aliphatischen Reihe.

Der γ -Dicyan-Acetessigester ist unter seinen Isomeren allein der directen Methylierung mit Hilfe von Methyljodid und Natriumalkoholat fähig, während die α -Verbindung bei dieser Behandlung Cyanwasserstoff abspaltet und der β -Ester kaum verändert wird.

0,5 g der γ -Verbindung wird für die Methylierung mit absolutem Alkohol übergossen, der 0,1 g Natrium gelöst enthält, und sodann 0,6 g Jodmethyl zugegeben. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so färbt sie sich dunkelgelb und man erhält nach dem Abkühlen auf Zusatz von Wasser den Dicyan-Methylacetessigester als schwach gefärbten, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol wurde der Körper in fast farblosen, bei 110—113° schmelzenden Nadeln gewonnen.

0,1470 g gaben 0,2977 CO_2 und 0,0825 H_2O .

0,1621 g „ 19,9 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	55,10	55,23
H	6,12	6,23
N	14,28	14,09

Reduction des Dicyan-di-Acetessigesters.

5 g des nach den Angaben W. Traube's dargestellten und fein gepulverten Dicyan-di-Acetessigesters oder α, α' -Diacetyl- β, β' -diiminoadipinsäureesters werden in einer Stöpselflasche mit 20 ccm Wasser versetzt und dazu 50 g dreiprocentiges Natriumamalgam und 200 g Quecksilber gefügt. Beim Umschütteln färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb und nach einiger Zeit

erfolgt ein Farbumschlag nach Grün, indem gleichzeitig Oeltropfen in der Flüssigkeit erscheinen.

Diese stellen das eigentliche, später zu beschreibende Reduktionsproduct des Dicyan-di-Acetessigesters dar.

Man entzieht sie der Flüssigkeit durch Aether und versetzt jene sodann unter gleichzeitiger Abkühlung mit verdünnter Säure bis zur sauren Reaction. Es scheidet sich hierbei ein grünlich-weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Auch durch Umkrystallisiren aus Benzol kann der Körper gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung, welche nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Dicyan-di-Acetessigester, liegt bei $132,5^{\circ}$, also nahezu bei derselben Temperatur wie derjenige des gewöhnlichen Dicyan-di-Acetessigesters.

Dass trotzdem die Verbindungen nicht identisch sind, geht aus einer Vergleichung ihrer sonstigen Eigenschaften hervor.

So scheidet sich die α -Verbindung aus heissem Alkohol undeutlich krystallinisch, aus Benzol in gut ausgebildeten rechteckigen Tafeln ab, während der als β -Verbindung zu bezeichnende Körper aus beiden Lösungsmitteln in Nadeln auskrystallisirt.

Die β -Verbindung wird weder durch concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure oder Eisenchlorid gefärbt, während der gewöhnliche Dicyan-di-Acetessigester mit diesen Reagentien purpurrothe, bezw. schmutzig grüne bezw. weinrothe Färbungen giebt.

In besonders charakteristischer Weise unterscheiden sich beide Verbindungen auch durch ihr Verhalten zu Alkalien. Der ursprüngliche Ester wird von diesen sofort mit *gelbrother* Farbe aufgenommen, indem unter Alkoholabspaltung ein Lactam entsteht, das man durch Ansäuern der Lösung als tiefgelb gefärbten Niederschlag erhält.

Die β -Verbindung löst sich dagegen *farblos* in Alkalien auf und wird durch Säuren unverändert aus der Lösung wieder gefällt.

0,1513 g gaben 0,2999 CO₂ und 0,0870 H₂O.

0,2746 g „ 21 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

0,1421 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	
C	53,84	54,05
H	6,41	6,39
N	8,97	8,60 8,70

Das durch *Reduction* des Dicyan-di-Acetessigesters entstandene und, wie angegeben, der alkalischen Lösung durch Aether entzogene Product, der α,δ -Diacetyl- β,γ -diaminoveriansäure-ester, bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zunächst als grünliches Oel zurück. Bei starker Abkühlung und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt dieses allmählich zu einer strahlig-krystallinischen Masse.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wird sie in wenig Wasser gebracht, wobei sie wieder zu einem Oel zerfließt. Man erwärmt darauf gelinde und giebt tropfenweise Alkohol zu, bis das Oel in Lösung gegangen ist. Nunmehr versetzt man die Lösung mit etwas Thierkohle, filtrirt und stellt das Filtrat in Eis. Es scheiden sich sodann sehr langsam farblose, bei 35° schmelzende Nadelchen aus. Ist man einmal im Besitz der krystallisirten Verbindung, so kann man durch Einimpfen eines Kryställchens die Krystallisation der wässrig-alkoholischen Lösung rascher bewirken.

0,2352 g gaben 0,4689 CO₂ und 0,1739 H₂O.

0,1459 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 26° und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄	
C	54,10	54,37
H	8,20	8,22
N	11,47	11,44

Die Verbindung ist aus dem Dicyan-di-Acetessigester entstanden, indem die beiden Imidgruppen in Amidgruppen verwandelt wurden und indem ferner durch das bei dieser Reduction sich bildende Alkali gleichzeitig die Ketonspaltung der einen

der im Molekül vorhandenen beiden Acetessigestergruppen herbeigeführt wurde.

Der Diaminodiketonsäureester besitzt basische Eigenschaften, indem er sich leicht in verdünnten wässrigen Säuren löst und aus einer solchen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder sich abscheiden lässt.

Es gelang nicht, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien das in der Verbindung noch vorhandene Carboxäthyl abzuspalten und zu einem Diaminodiketon zu gelangen. Bei allen dahin zielenden Versuchen trat tiefer gehende Zersetzung des Körpers ein.

Dicyan-di-Acetessigsäure; α, α' -Diacetyl- β, β' -diiminoadipinsäure,

Der Dicyan-di-Acetessigester wird, wie bereits oben erwähnt und schon früher von W. Traube beschrieben wurde, durch Alkalien in einen gelben, lactamartigen Körper übergeführt.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Man löst ein Molgew. Dicyan-di-Acetessigester in wenig warmem Alkohol und giesst diese Lösung in wässrige Natronlauge, die ein Molgew. Natriumhydroxyd aufgelöst enthält.

Nach *kurzer Zeit* neutralisirt man die dunkel gefärbte Lösung genau mit verdünnter Säure und erhält so eine reichliche Fällung des gelben Lactams. Häufig scheidet sich der Körper zunächst als dunkelrothes Oel ab, welches erst beim Abkühlen gelb und fest wird. Aus 12 g Ester erhält man 4—5 g Lactam.

Man kann dieses auch durch Zusammenbringen von je einem Molgew. Dicyan-Acetessigester und Natriumacetessigester

in alkoholischer Lösung und Neutralisiren der so erhaltenen Lösung mit sehr stark verdünnter Salzsäure darstellen.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein und bildet Nadeln von prachtvoll dunkelgelber Farbe, die bei 136° schmelzen.

Von Alkalien wird der Körper mit rothgelber Farbe aufgenommen und durch *sofortigen* Zusatz von Säure unverändert wieder gewonnen. Längeres Verweilen in alkalischer, namentlich alkoholisch-alkalischer Lösung bewirkt Zersetzung⁶⁾; Säuren scheiden dann nur harzige Producte ab.

Zur Aufspaltung des Lactams erhitzt man einige Gramm mit soviel wässriger circa achtprocentiger Natronlauge, dass auf ein Mol. Lactam etwa sechs Mol. Natriumhydroxyd kommen. Die anfangs dunkelrothe Lösung nimmt beim Kochen allmählich einen helleren Farbenton an, indem sich gleichzeitig Ammoniak entwickelt. Man unterbricht das Sieden, wenn die Farbe der Flüssigkeit sich nicht weiter aufhellt, dampft dann die Lösung auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade ein und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure in beträchtlichem Ueberschusse. Nach einiger Zeit beginnt ein farbloser Niederschlag

⁶⁾ Dieses Verhalten des Lactams erklärt, warum charakterisirte Producte nicht erhalten werden können, wenn man Dicyan auf solche alkoholische Lösungen des Acetessigesters einwirken lässt, welche die *ganze* zur Bildung von dessen Natriumsalz erforderliche Menge Natrium gelöst enthalten.

Es würde sich nämlich dann zuerst Dicyan-di-Acetessigester bilden und dieser darauf durch Einwirkung des Alkalis in das obige Lactam übergeführt werden. Aber auch dieses letztere ist in alkalischen Lösung nicht lange beständig, sondern wird, wie oben erwähnt, in einer solchen allmählich zersetzt unter Bildung *nicht* krystallisirender Substanzen.

Etwa aus den Componenten sich bildender Dicyan-Acetessigester kann bei Gegenwart von viel Alkali ebenfalls nicht bestehen und würde in den bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer krystallisirenden Cyanacetessigester übergehen müssen.

auszukrystallisiren, zu dessen vollständiger Abscheidung einige Stunden erforderlich sind.

Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden gereinigt, indem man sie in wenig Ammoniak löst und durch Säurezusatz wieder ausfällt.

Man kann zur Reindarstellung auch so verfahren, dass man das Rohproduct in Wasser von höchstens 70—80° löst und die Verbindung aus der wässrigen Lösung nach dem Erkalten durch Zusatz von Alkohol wieder ausfällt.

Man erhält farblose, glänzende Nadelchen, welche bei 230° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Auch beim Kochen mit Wasser tritt Abspaltung von Kohlendioxyd ein.

0,1489 g gaben 0,2552 CO₂ und 0,0642 H₂O.

0,2292 g „ 0,3930 CO₂ „ 0,0961 H₂O.

0,1418 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.

0,1529 g „ 14,3 ccm Stickgas „ 21° „ 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₆	I.	II.
C	46,87	46,74	46,76
H	4,69	4,79	4,65
N	10,94	10,85	10,71

Bei der Entstehung des Körpers, der Dicyan-di-Acetessigsäure, aus dem obigen Lactam ist neben der Oeffnung des Lactamringes auch gleichzeitig Verseifung der noch vorhandenen Estergruppe eingetreten.

Die Säure löst sich ziemlich leicht — mit saurer Reaction — in Wasser, sehr leicht in Ammoniak und Alkalien. Von organischen Lösungsmitteln wird sie wenig aufgenommen. Vielleicht stellt die Substanz nicht sowohl eine Diiminosäure als vielmehr ein inneres Salz derselben:

dar.

α -Carboxyl- α' -acetyl- β,β' -diiminoadipinsäureester,

Ueber den durch Anlagerung von Malonester an Dicyan-Acetessigester entstehenden α -Carboxyl- α' -acetyl- β,β' -diiminoadipinsäureester ist bereits in der Arbeit von W. Traube berichtet worden. Hier seien einige Versuche erwähnt, die mit dieser sehr beständigen Verbindung ausgeführt wurden, um den Stickstoff zu eliminiren. Es gelang dies zunächst nicht durch Kochen der Substanz mit verdünnter wässriger Salzsäure am Rückflusskühler oder durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° .

Durch diese Behandlung erfährt der Körper keine Veränderung, während er durch Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Salzsäure auf 120° total zersetzt wurde.

Er wurde nunmehr der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt.

5 g wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die auf 0° gehaltene Lösung gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, wobei nur eine geringe Stickstoffentwicklung bemerkbar war. Stürmische Gasentbindung trat aber ein, als nunmehr die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eingedampft und dabei ein Oel erhalten, das beim Anreiben mit Wasser erstarrte. Der neue Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Wasser oder Ligroin gereinigt und bildete feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 110° , die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,1674 g gaben 0,3201 CO_2 und 0,1068 H_2O .

0,2050 g „ 0,3866 CO_2 „ 0,1332 H_2O .

0,1438 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

0,1059 g „ 4,3 ccm Stickgas „ 26° „ 761 mm Druck.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass jedenfalls die Hälfte des Stickstoffs aus dem Molekül eliminiert ist. Es hat aber nicht eine einfache Ersetzung eines Imids durch Sauerstoff stattgefunden, da die neue Verbindung mehr Wasserstoff enthält, als ein auf diese Weise gebildeter Körper, der die Zusammensetzung $C_{15}H_{31}NO_8$ besitzen müsste.

Die durch die Einwirkung der salpetrigen Säure entstandene Verbindung ist vielmehr nach der Formel $C_{15}H_{23}NO_8$ zusammengesetzt, enthält also zwei At. Wasserstoff mehr.

	Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,17	52,10	51,44
H	6,67	7,14	7,27
N	4,06	4,15	4,30

Die Constitution der Verbindung wurde nicht ermittelt.

Der α -Carboxyl- α' -acetyl- β,β' -diiminoadipinsäureester wird *nicht* wie der ähnlich zusammengesetzte Dicyan-di-Acetessigester durch Alkalien in ein Lactam übergeführt. Es wird vielmehr bei gelinder Einwirkung der Alkalien eines der Carboxäthyle verseift, so dass eine Estersäure entsteht, die neben zwei Carboxäthylen ein freies Carboxyl enthält.

Zur Darstellung der Verbindung wird der neutrale Ester in sehr wenig Alkohol gelöst, dazu drei Mol. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung gegeben und die Flüssigkeit nach einigen Minuten mit Schwefelsäure angesäuert. Die Estersäure krystallisiert aus und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160° .

0,1727 g gaben 0,3151 CO_2 und 0,0936 H_2O .

0,1225 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_7$	Gefunden
C	49,67	49,79
H	5,76	6,01
N	8,91	9,01

Dicyan-Acetylaceton; Cyaniminomethylacetylaceton,
 $\text{CN.C(NH).CH.(CO.CH}_3\text{)}_2$.

Zur Ueberführung des nach den Angaben W. Traube's⁷⁾ aus Dicyan und Acetylaceton dargestellten α -Dicyan-Acetylacetons in das als β -Verbindung zu bezeichnende Isomere wird jenes in die fünffache Menge Eisessig eingetragen. Durch Versetzen der dabei resultirenden stark gefärbten Lösung mit Wasser werden dunkel gefärbte Nadeln des Isomeren ausgefällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle hellgelb werden und dann bei 227° schmelzen.

0,1118 g gaben 0,2267 CO₂ und 0,0558 H₂O.

0,1353 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	Gefunden
C	55,26	55,30
H	5,26	5,54
N	18,42	18,40

Dasselbe Isomere erhält man durch Einwirkung sehr schwacher alkoholischer Salzsäure auf das α -Dicyan-Acetylaceton.

Ein anderes Isomeres entsteht beim Behandeln dieser Verbindung mit Monoäthylanilin.

Man löst zu dessen Gewinnung ein Molgew. der α -Verbindung in absolutem Alkohol, fügt ein Mol. Monoäthylanilin zu und erwärmt die Flüssigkeit gelinde während kurzer Zeit. Aus der wieder kalt gewordenen Lösung scheiden sich sodann im Verlaufe mehrerer Stunden die Krystalle des γ -Dicyan-Acetylacetons aus, die in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gewinnt man bei 211° schmelzende Täfelchen.

0,1944 g gaben 0,3911 CO₂ und 0,0961 H₂O.

0,1336 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2944.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_2$	Gefunden
C	55,26	54,87
H	5,26	5,53
N	18,42	18,26

Von den Isomeren wird nur die α -Verbindung durch Alkalien glatt in Blausäure und Cyanacetylaceton gespalten und nur die α -Verbindung vermag Methylenverbindungen und Basen⁸⁾ anzulagern.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die α -Verbindung sofort zerstört, während die beiden Isomeren mit dunkelcarminrother bezw. orangegelber Farbe gelöst werden. Durch Eisenchlorid wird nur die α -Verbindung gefärbt.

Ein ferneres Isomeres des Dicyan-Acetylacetons, welches jetzt als δ -Verbindung bezeichnet werden soll, ist bereits von W. Traube beschrieben worden. Es bildet sich aus dem ursprünglichen Dicyan-Acetylaceton bei der Behandlung mit wenig alkoholischem Natriumäthylat. Dieses Isomere ist gelbgrün gefärbt, schmilzt bei 162° und ist in verdünnter Natronlauge kaum löslich.

*Anlagerung von Methylenverbindungen an das
Dicyan-Acetylaceton.*

Das Dicyan-di-Acetylaceton oder symmetrische α, α' -Tetraacetyl- β, β' -diiminobutan entsteht durch energische Einwirkung von Dicyan auf eine mit etwas Natriumalkoholat versetzte alkoholische Lösung von Acetylaceton und wird aus der dabei resultirenden Lösung durch Abdampfen des Alkohols im Vacuum gewonnen. Besser geht man jedoch wie neuerdings gefunden wurde, vom fertigen Dicyan-Acetylaceton aus.

Man löst einige Centigramm Natrium in 4 ccm absolutem Alkohol, fügt dazu 3 g Acetylaceton und sodann 4 g Dicyan-Acetylaceton. Bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein, und aus dieser scheiden sich im Verlaufe einiger Stunden etwa 5

⁸⁾ Vergl. W. Sander, Inaug.-Dissert. Berlin 1900.

bis 6 g des schön krystallisirenden gelbgefärbten Dicyan-di-Acetylacetons aus.

Ueber die Einwirkung von Acetessigester auf Dicyan-Acetylaceton hat bereits W. Traube berichtet; sie führt unter Abspaltung eines Mol. Wasser gleich zu einem *ringförmig* constituirten Körper. Im Gegensatz hierzu entsteht ein keiner Ringschliessung fähiges *Additionsproduct* bei der Einwirkung von Malonester auf das Dicyan-Acetylaceton. Man erhält diese Verbindung, den α -Carboxäthyl- β,γ -diimino- δ -diacetylvaleriansäureester, $(\text{COCH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{NH}).\text{C}(\text{NH})\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, durch mehrstündiges Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Natriummalonester und Dicyan-Acetylaceton in alkoholischer Lösung. Dampft man darauf ein, so verbleibt ein öliges Rückstand, der beim Verreiben mit Wasser fest wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man schöne weisse Prismen, die bei $141-142^\circ$ schmelzen.

0,1152 g gaben 0,2264 CO_2 und 0,0666 H_2O .

0,1527 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$	
C	53,84	53,59
H	6,41	6,42
N	8,97	9,01

Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Benzoylessigester;

von *Felix Heinemann*.

Dicyan-Benzoylessigester; Cyaniminomethylbenzoylessigester,

0,2 g Natrium werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, zur Lösung 50 g Benzoylessigester gefügt und in die gut gekühlte und fortdauernd bewegte Flüssigkeit Cyangas in mässigem Strome eingeleitet. Das Gas wird sogleich vollständig absorbiert

und nach kurzer Zeit beginnt eine Krystallabscheidung, die sich rasch vermehrt.

Das Einleiten wird so lange fortgesetzt, bis die für ein Mol. Dicyan berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist. Der Niederschlag wird dann sofort filtrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Verdünnen mit Wasser eine weitere Menge zunächst öligen, nach einiger Zeit erstarrenden Rohproducts gewinnen.

Die gesammte Ausbeute beträgt 108 pC. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Eisessig, mässig leicht in Benzol und verdünntem Alkohol. Aus letzterem umkrystallisirt, schmilzt er bei 142,5°.

0,1684 g gaben 0,3941 CO₂ und 0,0759 H₂O.

0,2223 g „ 23 cem Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ O ₃ N ₂	Gefunden
C	63,93	63,83
H	4,92	5,01
N	11,48	11,85

Der Dicyan-Benzoylessigester ist gegen Säure sehr beständig; selbst durch heisse, concentrirte Schwefelsäure wird er nicht verkohlt, erleidet aber eine Veränderung insofern, als ein neuer, in Alkohol schwer löslicher Körper entsteht, der in farblosen, zu Durchkreuzungszwillingen vereinigten Nadeln krystallisirt und bei 184° schmilzt. Vielleicht liegt ein Isomeres des Dicyan-Benzoylessigesters vor, doch konnten keine genau stimmenden Analysenzahlen erhalten werden.

Das Dicyanadditionsproduct des Benzoylessigesters besitzt saure Eigenschaften: es löst sich bereits in der Kälte in wässriger Natronlauge und kann nach kürzerem Stehen durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Lässt man es jedoch längere Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung oder erwärmt man diese gelinde, so entweicht beim Zusatz von Säuren Blausäure, während ein ölicher, nach längerem Stehen krystalli-

nisch erstarrender Körper ausfällt. Dieser wurde durch seinen Schmelzp. $37,5^{\circ}$ und das Verhalten gegen Carbonate als cyanbenzoylessigsaures Aethyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, erkannt.

Der Dicyan-Benzoylessigester addirt sehr leicht die Moleküle des Ammoniaks, Anilins, sowie auch des Schwefelwasserstoffs.

Wie in der Einleitung zu dieser Abhandlung auseinander-gesetzt wurde, erfolgt diese Fixirung ohne Zweifel an der Cyan-gruppe, so dass die mit den Basen erhaltenen Körper als *Amidine*, das Schwefelwasserstoffadditionsproduct als eine Ver-bindung vom Typus des *Flaveanwasserstoffs* aufzufassen ist.

Ammoniakadditionsproduct. Zur Darstellung des Ammo-niakadditionsproductes wird der Dicyan-Benzoylessigester mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak versetzt; die Menge des Alkohols muss genügend gross sein, um den Ester in der Kälte in Lösung zu halten. Man lässt nun 24 Stunden stehen. Ist die alkoholische Flüssigkeit nicht zu stark ver-dünnt, so scheiden sich bereits während dieser Zeit allmählich grosse, prismatische Krystalle ab. Durch Verdunsten der Mutter-lauge bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Hauptmenge der neuen Verbindung, jedoch in weniger reinem Zustande, gewinnen.

Die Gesamtausbeute beträgt etwa 50 pC. Erwärmung bei der Entfernung des Alkohols ist sorgfältig zu vermeiden, da andernfalls das überschüssige Ammoniak leicht Zersetzung hervorruft. Der Körper lässt sich aus Alkohol bequem um-krystallisiren und zeigt in reinem Zustande den Schmelzp. 176° .

0,1393 g gaben 0,3043 CO_2 und 0,0715 H_2O .

0,0999 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	
C	59,77	59,58
H	5,75	5,70
N	16,09	16,23

Anilinadditionsproduct. Ein Gewichtstheil Dicyan-Benzoylessigester wird in Alkohol gelöst, mit der entsprechenden Menge Anilin versetzt und das Gemisch etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, wodurch ein zunächst öliges, nach einigem Stehen erstarrender Körper ausfällt. Die Ausscheidung dauert so lange fort, bis nach einigen Stunden die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, getrocknet und aus verdünntem Alkohol, in dem er leicht löslich ist, umkrystallisirt. Er scheidet sich hierbei in hexagonalen Blättchen wieder ab, die den Schmelzp. 155° besitzen.

0,1890 g gaben 0,4689 CO_2 und 0,0982 H_2O .

0,1326 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$	Gefunden
C	67,66	67,66
H	5,64	5,77
N	12,46	12,52

Schwefelwasserstoffadditionsproduct. 5 g Dicyan-Benzoylessigester werden in verdünntem kaltem Alkohol gelöst, in die Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit hierauf 24 Stunden sich selbst überlassen. Verdunstet man nach Verlauf dieser Zeit den Alkohol oder fügt man vorsichtig Wasser zur alkoholischen Lösung, so erhält man säulenförmige Krystalle, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser und sehr schwer in Benzol lösen.

Durch Umkrystallisiren aus einem dieser Lösungsmittel erhält man das Schwefelwasserstoffadditionsproduct in gelben Krystallen; doch geht deren Farbe an der Luft bald in Grün-gelb über. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 160° .

0,2075 g gaben 0,4261 CO_2 und 0,0967 H_2O .

0,1519 g „ 14 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

0,1898 g „ 0,1640 BaSO_4 .

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3S$	Gefunden
C	56,12	56,00
H	5,04	5,18
N	10,07	10,44
S	11,51	11,82

Der Körper wird in alkoholischer Lösung beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd leicht entschwefelt; neben Quecksilbersulfid erhält man wieder Dicyan-Benzoylessigester.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicyan-Benzoylessigester.

5 g des in Alkohol gelösten Dicyan-Benzoylessigesters werden mit einer absolut alkoholischen Lösung von zwei Mol. freien Hydroxylamins versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar und erst nach längerer Zeit beginnen kleine, glänzende, farblose Kryställchen sich abzuscheiden. Eine Erwärmung der Flüssigkeit während des Verlaufs der Reaction darf nicht stattfinden, da sonst Zersetzung eintritt und das Ausfallen der Krystalle unterbleibt.

Die sich direct ausscheidenden Krystalle sind nahezu chemisch rein. In Alkohol gelöst, fallen sie erst nach einiger Zeit langsam wieder aus; sie schmelzen unter Zersetzung bei 155° . Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich, nur in Eisessig leicht löslich.

0,1753 g gaben 0,3432 CO_2 und 0,0925 H_2O .

0,0844 g „ 13,6 cem Stickgas bei 15° und 778 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_4$	Gefunden
C	53,77	53,40
H	5,52	5,86
N	19,18	19,34

Wie sich aus der Analyse ergibt, ist ein Mol. Dicyan-Benzoylessigester mit zwei Mol. Hydroxylamin unter Ausscheidung eines Wassermoleküls in Reaction getreten.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass das eine Mol. sich direct an die Cyangruppe angelagert hat, während

das andere von dem Carbonyl des Dicyan-Benzoylessigesters unter Oximbildung aufgenommen worden ist.

Phenylhydrazon des Dicyan-Benzoylessigesters, $C_{19}H_{18}N_4O_2$.

Zu einem Molekulargewicht Dicyan-Benzoylessigester, welches in wenig Alkohol gelöst ist, fügt man ein Molekulargewicht in Essigsäure gelösten Phenylhydrazins hinzu. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und nach kurzer Zeit beginnt die Bildung eines Niederschlages. Ist dessen Abscheidung beendet, so trennt man ihn von der Flüssigkeit und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Das so gereinigte Phenylhydrazon schmilzt bei 163° ; es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

0,1983 g gaben 0,4945 CO_2 und 0,0930 H_2O .

0,1066 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{18}O_2N_4$	
C	68,26	68,01
H	5,39	5,21
N	16,77	16,84

Acetyl-Dicyan-Benzoylessigester, $C_{15}H_{14}N_2O_4$.

Zur Acetylierung werden 3 g Dicyan-Benzoylessigester mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und über freier Flamme einige Minuten lang erhitzt. Die Substanz geht dabei schnell in Lösung, während die Flüssigkeit sich braunroth färbt. Lässt man abkühlen und giebt hierauf einige Tropfen Wasser hinzu, so erstarrt das Ganze beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen, krystallinischen Masse. Schöner und reiner, jedoch nicht so vollständig, erhält man den Körper, wenn man die Reaktionsflüssigkeit nach dem Abkühlen sich selbst überlässt; es scheiden sich dann allmählich glänzende, farblose Täfelchen aus.

Die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirte Acetylverbindung schmilzt bei 111° .

0,1728 g gaben 0,3969 CO₂ und 0,0844 H₂O.

0,1605 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ N ₂	
C	62,94	62,64
H	4,90	5,43
N	9,79	10,24

Dicyan-di-Benzoylessigester;
α,α'-Dibenzoyl-β,β'-diiminoadipinsäure,

5 g Dicyan-Benzoylessigester werden mit wenig absolutem Alkohol, in dem ein wenig metallisches Natrium aufgelöst ist, versetzt und 3,5 g Benzoylessigester zugegeben. Man schüttelt das Gemenge häufig um und erhält nach Verlauf einiger Stunden eine klare Lösung. Verdünnt man diese nunmehr mit Wasser, so scheidet sich der Dicyan-di-Benzoylessigester als ein Oel aus, das erst nach Verlauf mehrerer Tage fest und krystallinisch wird.

Der Körper wird von Wasser nur wenig, ziemlich leicht aber von Alkohol aufgenommen. Aus der Lösung in heissem verdünntem Alkohol erhält man ihn nach dem Erkalten in kleinen Blättchen, die bei 156,5° schmelzen.

0,1835 g gaben 0,4444 CO₂ und 0,0951 H₂O.

0,1857 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₆	
C	66,06	65,94
H	5,51	5,75
N	6,42	6,91

Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Cyanessigester und Benzoylacetone;

von W. Sander.

Dicyan-Cyanessigester; Cyaniminomethylcyanessigester,

Zur Darstellung des Dicyan-Cyanessigesters leitet man in eine gut gekühlte, absolut alkoholische Lösung von Cyanessigester, der man wenig Natriumäthylat (auf 25 g des Esters circa 0,05 g Natrium) zugefügt hat, Cyangas ein. Das Gas wird vollständig absorbiert und die Lösung färbt sich mehr und mehr, bis sie zum Schlusse dunkelrothbraun erscheint. Man unterbricht das Einleiten, wenn die Gewichtszunahme der Flüssigkeit dem Eintritt eines Mol. Dicyan entspricht.

Das Reactionsproduct wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als braune, harzige, doch bald krystallinisch erstarrende Masse gefällt. Die Ausbeute bleibt erheblich hinter der theoretisch möglichen zurück und es gelang nicht, sie durch Abänderung der Versuchsbedingungen irgendwie beträchtlich zu steigern. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Dicyan-Cyanessigester in gelben Nadeln, die bei 162° unter Zersetzung schmelzen.

0,1571 g gaben 0,2929 CO₂ und 0,0608 H₂O.

0,1452 g „ 32,2 ccm Stickgas bei 23° und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂	
C	50,91	50,85
H	4,24	4,30
N	25,45	25,22

Dicyan-Cyanessigester - Acetessigesterlactam,

Ein Molekulargewicht Dicyan-Cyanessigester wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und zur Lösung ein Molekulargewicht Natriumacetessigester, ebenfalls in alkoholischer Lösung, gefügt.

Die beiden Körper vereinigen sich unter Abspaltung von Alkohol und Bildung eines lactamartigen Körpers; das Reactionsproduct scheidet sich nach Verlauf einiger Stunden zum grössten Theile in Gestalt eines gelben Natriumsalzes ab. Das aus diesem durch Säure in Freiheit gesetzte Lactam ist selbst ebenfalls gelb gefärbt; es soll, wie oben bezüglich der Nomenclatur analoger Verbindungen auseinandergesetzt wurde, der Kürze halber als Dicyan-Cyanessigester - Acetessigesterlactam bezeichnet werden.

Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz beginnt bei 149° zu sintern, ist aber erst bei 168° völlig zusammengeschmolzen.

0,1253 g gaben 0,2435 CO₂ und 0,0514 H₂O.

0,1004 g „ 15 cem Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₄	
C	53,01	53,00
H	4,42	4,56
N	16,87	17,00

Dicyan-Cyanessigester - Acetylacetonlactam,

Zur Anlagerung von *Acetylaceton* an Dicyan-Cyanessigester löst man je ein Molekulargewicht der beiden Verbindungen

in absolutem Alkohol und fügt zum Gemische die alkoholische Lösung eines Molekulargewichtes Natriumäthylat. Versetzt man nach Verlauf einiger Stunden die klar bleibende Flüssigkeit mit Wasser und darauf mit Schwefelsäure bis zum Eintritt saurer Reaction, so fällt ein krystallinischer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden kann. Man erhält prachtvoll gelbgrüne Tafeln, die bei 175° schmelzen.

Der Körper ist der Analyse nach aus seinen Componenten unter Alkoholabspaltung entstanden, gehört also wie der vorige zu der in vorliegender Abhandlung mehrfach erwähnten Klasse der Lactame.

0,1473 g gaben 0,2957 CO_2 und 0,0536 H_2O .

0,0948 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden
C	54,79	54,75
H	4,11	4,04
N	19,18	19,37

Dicyan-Benzoylacetone; Cyaniminomethylbenzoylacetone,

10 g Benzoylacetone werden in absolutem Alkohol gelöst, wenig Natriumäthylat hinzugefügt (circa 0,05 g Natrium) und diese Lösung unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln mit Cyangas gesättigt. Die Lösung färbt sich schliesslich dunkelroth und auf Zusatz von Wasser scheidet sich daraus eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, welche abfiltrirt und abgepresst wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in gelben Prismen vom Schmelzpt. 118° , krystallisiert man sie dagegen aus Benzol um, so besitzt sie eine etwas dunklere Farbe und schmilzt erst bei 121° .

Die Analyse des Körpers, des Dicyan-Benzoylacetons, ergab:

0,1427 g gaben 0,3516 CO₂ und 0,0606 H₂O.

0,1071 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	
C	67,29	67,19
H	4,67	4,72
N	13,08	13,34

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffanlagerungsproductes wird das Dicyan-Benzoylaceton in absolutem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Fügt man zur Lösung, nachdem man sie etwa 24 Stunden sich selbst überlassen hatte, Wasser, so scheidet sich das Additionsproduct als krystallinischer, gelb gefärbter Niederschlag ab. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol, welcher den Körper leicht aufnimmt und fügt zur Lösung nunmehr sehr allmählich wieder Wasser zu. Es erfolgt dabei die Abscheidung des in Wasser so gut wie unlöslichen schwefelhaltigen Körpers in feinen, gelben Nadelchen, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen.

0,1028 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 25° und 768 mm Druck.

0,1964 g „ 0,1805 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	
N	11,29	11,42
S	12,90	12,63