

4. A. Michael und O. Eckstein: Ueber die Bildung von *C*-Acylderivaten aus Cyanessigester durch Anwendung von Pyridin und Chinolin¹⁾.

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Nach Claisen und Haase²⁾ ist die erste Phase der Bildung von *O*-Acetyl-Acetessigester aus Acetessigester bei der Pyridinmethode als eine Anlagerung des Acetylchlorids an Carbonyl aufzufassen, worauf die Base eine Abspaltung von Salzsäure aus dem Additionsproduct bewirkt. Da der letzte Vorgang stark exothermisch vor sich gehen muss, so liegt darin der Grund, dass die, bei Abwesenheit der Base ausbleibende Addition zu Stande kommt³⁾. Nach dieser Auffassung muss der Erfolg der Methode von der Leichtigkeit der Addition des Acetylchlorids an das Ketoncarbonyl abhängen und, da diese Leichtigkeit bei anderen Reagentien durch Einführen von Alkyl in den Acetessigester ausserordentlich abnimmt, so wurde die Claisen'sche Acetylmethode mit Methyl- und Aethyl-Acetessigester versucht. Es zeigte sich, dass, im Gegensatz zu der beim Acetessigester so leicht vor sich gehenden Reaction, dieselbe mit den Monoalkylderivaten völlig ausbleibt.

Versucht man diese Acetylmethode mit der weiteren Beobachtung von Claisen und Haase⁴⁾, dass *O*-Acetyl-Acetessigester durch Einwirkung von Na Acetessigester, sowie Kaliumcarbonat, in Na-Diacetessigester überführbar ist, in Zusammenhang zu bringen, so scheint der Schluss berechtigt, dass die Isolirung des *O*-Acetylderivats der, im Vergleich zum Alkali, relativ geringen Basicität des Pyridins zuzuschreiben ist. Die Frage, ob sich ein *O*- oder ein *C*-Derivat bei der Pyridinmethode bilden sollte, könnte demnach von der Beständigkeit der primären Additionsproducte gegen die Base abhängen⁵⁾. Diese Betrachtungen veranlassten uns, die Einwirkung von Pyridin auf Acetylchlorid und Cyanessigester zu untersuchen, wobei es sich zeigte, dass die Reaction zur Bildung eines *C*-

¹⁾ Diese Versuche sind vor einem Jahre ausgeführt worden und sollten im Zusammenhang mit anderen mitgetheilt werden. Die im letzten Heft der Berichte (37, 3384 [1904]) erschienene Arbeit von Dieckmann und Breest veranlasst uns, dieselben jetzt mitzuthemen. Vgl. Freundler, Bull. soc. chim. [3] 31, 616 [1904].

²⁾ Diese Berichte 33, 1243 [1900].

³⁾ Vgl. Gesetz X, Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 60, 292.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

⁵⁾ Es ist noch die Interpretation möglich, dass überhaupt keine Addition zu Stande kommt und die Base den Substanzen direct Salzsäure entzieht.

Derivats (Cyan-acetessigester) führt. Der Versuch, dieses Verfahren auf Benzoylchlorid zu übertragen, scheiterte durch das Auftreten von Nebenproducten; es gelang indessen durch Anwendung von Chinolin, anstatt Pyridin, die Entstehung von Cyan-benzoyl-essigester zu beweisen.

Synthese des Cyan-acetessigsäure-äthylesters.

In eine eisgekühlte Mischung von 10 g Cyanessigsäureäthylester und 14 g Pyridin wurden vorsichtig 10.4 g Acetylchlorid eingetropfelt. Es machte sich sofort eine ziemlich heftige Einwirkung bemerkbar, die durch Abkühlen und Schütteln gemildert werden musste. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank war alles Acetylchlorid verbraucht, und die Reaktionsmasse wurde mit trockenem Aether ausgezogen, der das salzsaure Pyridin grösstentheils ungelöst zurückliess; doch war Ausschütteln der Aetherlösung mit verdünnter Schwefelsäure nothwendig, um die letzten Spuren von Pyridin zu entfernen. Die gewaschene ätherische Lösung wurde mit kalter, 10-procentiger Natronlauge extrahirt. Die alkalische Lösung ergab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein schwach gefärbtes Oel, das mit Aether extrahirt und im Vacuum fractionirt wurde.

Die erste Fractionirung lieferte, neben geringen Mengen von Essigsäure, 5 g eines unter 12 mm Druck von 104—107° siedenden Oels. Eine zweite Fractionirung dieses Theils ergab 3.5 g Oel, die constant bei 104° (10 mm Druck) übergangen. Diese Fraction erstarrte rasch zu farblosen Nadeln, deren Schmelz- und Erstarrungspunkt bei 23° lag. Bei längerem Stehen am Licht zersetzen sie sich langsam unter schwacher Gelbfärbung.

0.1556 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₇H₉O₃N. Ber. C 54.5, H 6.3.

Gef. » 54.2, » 5.8.

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Cyan-acetessigester, den Haller und Held¹⁾ zuerst durch Einleiten von Chloreyan in eine alkoholische Lösung von Natracetessigester erhalten hatten.

Das Semicarbazon des Cyanacetessigesters wurde durch Schütteln des Esters mit einer concentrirten wässrigen Lösung von molekularen Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat dargestellt. Es bildet farblose, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 190°.

0.1110 g Sbst.: 26.0 ccm N (19°, 755 mm).

C₇H₁₂O₃N₄. Ber. N 26.4. Gef. N 26.7.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 17, 204.

Synthese von Cyan-benzoylessigsäure-äthylester.

Als versucht wurde, die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanessigester in Gegenwart von Pyridin zu studiren, scheiterten die Versuche am Auftreten eines intensiv braunrothen Farbstoffes, der auch bei sehr starker Abkühlung der reagirenden Substanzen und bei Verwendung sehr sorgfältig gereinigter Ausgangsmaterialien in beträchtlicher Menge gebildet wurde.

Es zeigte sich indessen, dass beim Ersatz des Pyridins durch Chinolin diese Farbstoffbildung vollständig vermieden werden konnte.

In eine abgekühlte Lösung von 18 g Cyanessigester in 30 g Chinolin wurden tropfenweise 28 g Benzoylchlorid eingetragen. Es schied sich bald eine farblose, krystallinische Masse aus, und nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank war das Product fast vollständig erstarrt. Dem Aetherextract der Reactionsmasse entzog verdünnte Schwefelsäure etwas überschüssiges Chinolin, während Sodalösung eine kleine Menge Benzoësäure aufnahm. Der Aetherextract wurde sodann mit kalter 10-proc. Natronlauge ausgeschüttelt und die so getrennten alkalilöslichen und neutralen Reactionsproducte gesondert untersucht.

Der neutrale Theil bildete eine dicke, braune Schmiere, die erst nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum zum Theil krystallisirte. Sie enthielt noch eine gewisse Menge Chinolin und Benzoësäure, die durch successive Extraction mit ziemlich concentrirter Salzsäure bezw. Sodalösung entfernt wurden. Der Rückstand (7 g) schmolz nach dem Trocknen am Thonteller bei 90–104°; nach 5-maliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurden fast farblose, mikroskopische Nadeln vom constanten Schmp. 178° erhalten, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Mit Semicarbazidacetat lieferten sie kein Semicarbazon. Eine Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz gab keinen Aufschluss über deren Constitution.

0.1105 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

Gef. C 74.0, H 5.9.

Der saure Theil bildete ein dickes, eigenthümlich gewürzartig riechendes Oel (13 g), das ebenfalls erst nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte. Umkrystallisiren aus möglichst geringen Mengen Alkohols lieferte bei 39° schmelzende Krystalle, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Cyan-benzoylessigester übereinstimmten, den Haller¹⁾ durch Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Na-Benzoylessigester erhalten hatte. Gleich Haller's Verbindung zerfielen sie beim Kochen mit viel Wasser in Kohlensäure, Alkohol und Cyanacetophenon.

¹⁾ Bull. soc. chim. 45, 271.

Versuch zur Synthese des *O*-Acetyl-Aethylacetessigesters.

Aethylacetessigester wurde in Pyridin gelöst und unter Kühlung die äquivalente Menge Acetylchlorid zugetropft. Nach gleicher Behandlung wie bei der Cyanacetessigesters-Synthese resultirte als einziges Product ein alkalilösliches Oel, das sich durch Siedepunkt (96° bei 20 mm, 190° bei 760 mm Druck) und Eigenschaften als unveränderter Aethyl-acetessigesters erwies. Der Versuch wurde nach Abänderung der Bedingungen wiederholt, ohne ein anderes Resultat zu ergeben.

Als Methyl-acetessigesters der gleichen Behandlung unterworfen wurde, zeigte er sich ebenfalls der Claisen'schen Synthese unzugänglich.

Tufts College, Mass., U. S. A.

5. Otto Ruff und Curt Albert:

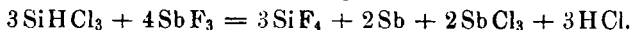
Ueber die Einwirkung von Siliciumchloroform auf einige Fluoride und die Darstellung von Siliciumfluoroform, sowie dessen Eigenschaften.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin und dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 5. December 1904; mitgeth. in d. Sitzg. v. Hr. W. A. Roth.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Siliciumchloroform auf die Fluoride des Antimons, Arsens, Zinns und Titans¹⁾ wurde in der Absicht unternommen, durch directen Austausch der Halogene zu dem noch unbekanntem Siliciumfluoroform zu kommen²⁾. Beim Zusammenbringen des Siliciumchloroforms mit Antimontrifluorid und Arsen-trifluorid fanden jedoch, in Folge der reducirenden Eigenschaften des Siliciumchloroforms, andere Umsetzungen statt, welche zunächst beschrieben werden sollen.

Antimontrifluorid und Siliciumchloroform.

Die beiden Stoffe reagiren schon bei geringem Erwärmen im geschlossenen Rohr unter starker Gasentwicklung und Schwärzung der festen Masse. Die Umsetzung entspricht nachstehender Gleichung:



¹⁾ Otto Ruff und Wilhelm Plato, diese Berichte **37**, 676 ff. [1904].

²⁾ Silberfluorid und Bleifluorid zeigten auch bei längerem Erhitzen mit Siliciumchloroform keine Reaction.