

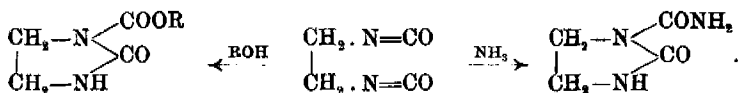
## Über die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids.

Von

**G. Schroeter und Chr. Seidler.**

(Eingegangen am 2. September 1922.)

In weiterer Verfolgung der von G. Schroeter aufgefundenen Bildung von Isocyan säureestern aus Carbonsäurechloriden mit Natriumazid<sup>1)</sup> sind schon vor längerer Zeit auch die Di carbon säurechloride für diese Reaktion verwendet worden. Es zeigte sich, daß Bernsteinsäurechlorid in Benzollösung mit 2 Mol Natriumazid das bis dahin noch unbekannte Diisocyanat des Äthylendiamins  $OC=N.CH_2.CH_2.N=CO$  liefert. Dieses Äthylendiisocyanat gibt mit Alkoholen, Phenolen und Aminen nicht die von Curtius aus Bernsteinsäure diazid durch Kochen mit Alkoholen erhaltenen Äthylendiurethane<sup>2)</sup> und Äthylendiharnstoffe, sondern es reagiert nur 1 Mol der Alkohole bzw. Amine mit dem Diisocyanat unter Bildung cyclischer Äthylallop hansäureester bzw. Äthylendiurete<sup>3)</sup>



Diese Beobachtungen legten nahe die höheren und niederen Homologen des Bernsteinsäurechlorids, wie Malonylchlorid, Glutarylchlorid usw. den gleichen Umsetzungen zu unterwerfen.

In den Rahmen dieses Versuchsplanes wurde nun auch das Chlorid der Cyanessigsäure einbezogen. Dieses Chlorid ist im Schrifttum von Mulder beschrieben<sup>4)</sup>, jedoch offenbar nur sehr oberflächlich untersucht worden.

<sup>1)</sup> Ber. 42, 3356 (1909).

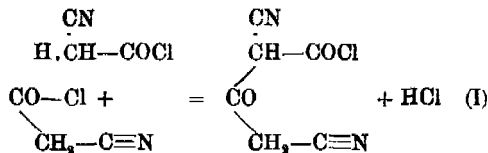
<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

<sup>3)</sup> Nußhag, Inaug.-Diss. zur Erlang. d. W. eines Dr. med. vet., Berlin 1913.

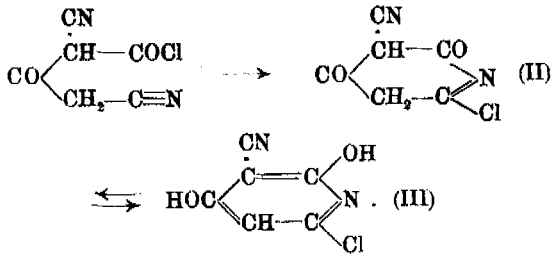
<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 29, 533 (1878).

Denn als der eine von uns (Schr.) vor einigen Jahren größere Mengen dieses Cyanacetylchlorids herstellte und unter stark vermindertem Druck zu destillieren versuchte, trat eine außerordentlich heftige Zersetzung ein, bei welcher Stopfen und Thermometer aus dem Fraktionskolben herausgeschleudert wurde und eine gewaltige Dampf Wolke das Laboratorium erfüllte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Selbstzersetzung des Cyanessigsäurechlorids allmählich ein und nimmt, wenn man mit größeren Mengen des Chlorids arbeitet und nicht durch Kühlung die spontane Erwärmung hintanhält, auch dann heftige Formen an unter Ausstoßung großer Mengen von Dämpfen. Mildert man die Selbstzersetzung durch geeignete Kühlung, so wird nur eine geringe Menge HCl abgespalten, sonstige Gase wie Blausäure, Kohlenoxyd, waren nicht nachzuweisen. Das leichtflüssige, hellgelbe Chlorid wird dabei in ein mehr oder weniger dunkles, zähflüssiges Harz verwandelt. Unverändertes Cyanacetylchlorid ist aus diesem Harz nicht oder nur in sehr geringer Menge mit Äther, worin das Harz schwer löslich ist, zu extrahieren. In heißem Wasser ist das Harz bis auf einen geringen, gelbbraunen, amorphen Pulverrückstand löslich, und beim Erkalten der wäßrigen Lösung erscheinen Krystalle, die mit Tierkohle entfärbt farblose lange Nadeln bilden.

Dieser krystallinische Körper ist den Analysen, der Molekulargewichtsbestimmung und den Umsetzungen zufolge 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitril (Formel III). Seine Bildung kann folgenderart erfolgt sein: 1. Durch Vereinigung von 2 Mol Cyanacetylchlorid unter Abspaltung von HCl entsteht Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril (Formel I):



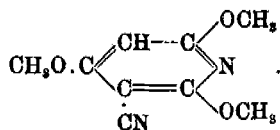
2. Aus dem Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril bildet sich unter Ringschluß, wie in analogen, ähnlichen Fällen schon häufiger beobachtet, die-desmotrope (Keto-)Form (Formel II) des Dioxychlornicotinsäurenitrils, welche sich in letzteres Formel III) umlagert:



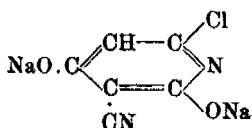
Der Beweis für die Struktur des 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitrils wurde, abgesehen von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgenderart erbracht:

Durch Titration in wäßriger Lösung mit n/10-Lauge und Phenolphthalein erweist sich die Substanz als einbasische Säure; dagegen erhält man mit überschüssiger stärkerer Natronlauge ein Dinatriumsalz, das sich krystallinisch abscheidet. Das Chlor erscheint zunächst als ziemlich fest gebunden; erst beim Erhitzen mit starker Lauge im Bombenrohr bei etwa 170 bis 180° wird es abgespalten, gleichzeitig wird die Hälfte des Stickstoffs als NH<sub>3</sub> in Freiheit gesetzt. Ob hierbei, wie zu erwarten, 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entsteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Löst man das Dioxychlornicotinsäurenitril in konzentrierter Schwefelsäure, so wird es nach längerem Digerieren in einen neuen Körper verwandelt, welcher den Analysen zufolge das entsprechende Amid, also 1,3,5-Dioxychlornicotinsäureamid ist.

Wird die alkalische Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils mit Dimethylsulfat geschüttelt, so entsteht, auch bei Überschuß von Dimethylsulfat, ein Monomethyläther, der sich wiederum in alkoholischer Lösung als einbasische Säure titriert, und dessen Natriumsalz beim Kochen mit Dimethylsulfat in Xylollösung 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. In diesem letzteren läßt sich durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung leicht das Chlor durch Methoxyl ersetzen unter Bildung von 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril:



Durch diese Daten scheint uns der Strukturbeweis sicher geliefert zu sein. Denn der saure Charakter der Substanz, welche zudem mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv violettrote Färbung gibt, erklärt sich aus dem Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-$  im Ring (wenn man die Desmotropieformel II in der S. 167 entwickelten Bildungsgleichung in Betracht zieht); eine solche Gruppe wird besonders leicht in die Enolform  $-\text{CO}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})-$  umgelagert und damit acid werden. Aber auch die andere CO-Gruppe, welche ihrerseits noch einer Gruppierung  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}$  (siehe oben Formel II) angehört, wird, wenn auch in schwächerem Maße als in der ersteren Gruppierung, zur Enolisierung neigen; dem im krystallisierten Zustande erhaltenen Dinatriumsalz des Nitrils wird daher die Formel

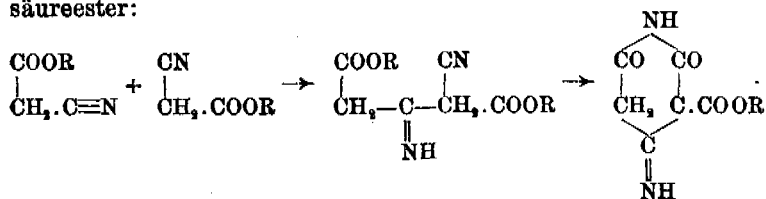


zukommen, es wird dieses Salz aber in verdünnter Lösung zur Hydrolyse neigen, so daß sich das Nitril in verdünnter Lösung nur einbasisch titriert und auch in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat stets nur der Monomethyläther entsteht. Mit Eisenchlorid gibt aber auch dieser Monomethyläther noch Rotfärbung, er titriert sich in alkoholischer Lösung noch scharf als einbasische Säure und liefert mit Natriumalkohol noch ein krystallinisches Mononatriumsalz, das in nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln mit Dimethylsulfat das 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. Das Chlor endlich, einer Gruppierung  $\text{C} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}$  im Ring angehörend, ist besonders in dem Dimethyläther, der an sich kein Alkali mehr aufnehmen kann, in normaler Weise glatt durch Methoxyl ersetzbar. Die Nitrilgruppe schließlich ist einmal durch die Umwandlung mittelst Schwefelsäure in das Dioxychlornicotinsäureamid, sowie durch die Abspaltung von 1 Mol  $\text{NH}_3$  bei energischer Alkalieinwirkung als vorhanden erwiesen.

Der basisch-salzbildende Charakter des Pyridinrings ist

freilich in dem starksauren Dioxychlornicotinsäurenitril ganz in den Hintergrund getreten und ist auch in dem Dimethoxychlor- und dem Trimethoxynicotinsäurenitril infolge der Häufung der Substituenten nur schwach entwickelt.

Übrigens ist die Neigung von Cyanessigsäurederivaten zur Pyridinringbildung schon in anderen Fällen beobachtet worden. Nach Bacon, Remfry und Thorpe kondensiert sich Natriumcyanessigester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade<sup>1)</sup> zu Cyaniminoacetondicarbon säureester, und die aus diesem durch Verseifen entstehende Estersäure zu Glutazincarbon säureester:



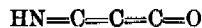
Indessen liegen, wenn man dieses letztere Reaktionsschema mit dem oben für das Cyanessigsäurechlorid aufgestellten vergleicht, im Falle des Cyanessigesters die Verhältnisse doch wesentlich anders, besonders fehlt auch bei der Chloridkondensation die Wirkung eines Kondensationsmittels, wie beim Cyanessigester das Natrium. Wir haben oben schon darauf hingewiesen, daß man zwar bei dem S. 166, 167 aufgestellten Bildungsschema des Dioxychlornicotinsäurenitrils aus Cyanacetylchlorid in erster Phase eine HCl-Abspaltung annehmen müsse, daß aber ein Entweichen von HCl bei der milden Selbstzersetzung des Chlorids nur in sehr geringer Menge stattfindet. Dementsprechend ist auch das Dioxychlornicotinsäurenitril nicht das einzige Produkt dieser intermolekularen Kondensation; es entsteht in einer Ausbeute von 45 bestenfalls 55% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Daneben bilden sich in Wasser viel leichter lösliche und schwieriger krystallisierbare Substanzen, welche beim Eindampfen der wäßrigen Lösung ihren Chlorgehalt größtenteils als HCl verlieren und andererseits gleichfalls saurer Natur sind<sup>2)</sup>, indem sie z. T. kry-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 85, 1736 (1904).

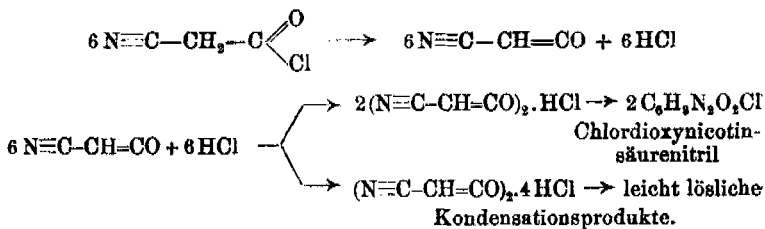
<sup>2)</sup> Es wurde eine in Äther lösliche Säure, anscheinend eine Dicarbonsäure, schon isoliert.

stallisierende Ba-, Cu-, Ag- usw. Salze bilden. Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht beendet, weshalb eingehendere Betrachtungen über ihre mögliche Struktur verfrüht wären.

Aber man kann schon jetzt von der gesamten Selbstzersetzung des Cyanacetylchlorids etwa folgendes Bild entwerfen: Cyanacetylchlorid zerfällt in erster Phase in HCl und Cyanketen  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ . Ein solcher Zerfall ist begreiflich, da ja viele Carbonsäurechloride zum Zerfall in Ketene neigen (vgl. die Arbeiten von Wedekind, Staudinger u. a. m.), der freilich meist durch Einwirkung tertiärer Amine hervorgerufen wird, hier aber infolge der Beweglichkeit der Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Cyanacetylchlorids schon freiwillig eintritt. Infolge der vermutlich sehr großen Molekularvalenzen des monomolekularen Cyanketens, für welches vielleicht auch die Desmotropieformel eines Kohlensuboxydimides



in Betracht kommt, werden sich aber die Cyanketenmoleküle alsbald polymerisieren und auch in verschiedener Art mit HCl-Molekülen vereinigen: 2 Mol Cyanketen könnten mit einem Mol HCl ein Trimolekül liefern, welches durch innere Kondensation das Dioxychlornicotinsäurenitril bildet, während sich ein anderer Teil der Cyanketenmoleküle mit mehr HCl-Molekülen vereinigt, etwa dem Schema entsprechend:



Wir hoffen, bald über die chlorreicheren Produkte der Zersetzung des Cyanacetylchlorids klarere Vorstellungen zu gewinnen und wollen dann auch die Homologen des Cyanacetylchlorids,  $\alpha$ -Cyanpropionsäurechlorid usw., darstellen und untersuchen, ob sich hier allgemeiner gültige Gesetzmäßigkeiten für diese interessante spontane Zerfallreaktionen aufstellen lassen.

## Versuche.

1. Cyanessigsäure. Cyanessigsäures Natrium, aus chlor-essigsäurem Natrium und Cyankalium in üblicher Weise gewonnen, wird in Äther verteilt, mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure zerlegt, das Kaliumchlorid abgesaugt, mit Äther gewaschen, und die Cyanessigsäure der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther völlig entzogen. Die mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers und Entfernen der letzten Äther- und Feuchtigkeitsreste im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  die Cyanessigsäure in krystallinischem Zustande und mit einem Gehalte an reiner  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  von etwa 98%; Ausbeute 78—80% der Theorie (z. B. aus 130 g  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  95 g  $\text{CNCH}_2\text{COOH}$ ). Zur völligen Reinigung kann die rohe Cyanessigsäure im Hochvakuum destilliert werden, aus 4,4 g roher Cyanessigsäure wurden unter 0,15 mm Druck bei 106—108° destillierende reine Cyanessigsäure vom Schmp. 66° in einer Ausbeute von 3,2 g als farbloser Krystallkuchen erhalten. Aber bei Destillationsversuchen mit mehr als 5 g Rohsäure zersetzte sich bereits ein größerer Teil unter Bildung schwer flüchtiger Harze noch unbekannter Zusammensetzung. Auch durch Umkrystallisieren aus Essigester-Benzol kann man die rohe Cyanessigsäure weiter reinigen, jedoch ist auch dieses Verfahren mit Verlusten verbunden, und für die Darstellung des Cyanessigsäurechlorids erwies sich eine weitere Reinigung der Säure als überflüssig, da durch die geringen Beimengungen der rohen Cyanessigsäure Ausbeute und Reinheit des Chlorids wenig beeinflußt werden.

2. Cyanacetylchlorid. 39 g rohe Cyanessigsäure werden in 350 ccm trockenem Äther gelöst und mit 100 g Phosphor-pentachlorid allmählich versetzt, nach Beendigung der Reaktion (die abgespaltene HCl bleibt größtenteils im Äther gelöst) der Äther unter gewöhnlichem Druck, das entstandene Phosphor-oxychlorid unter stark vermindertem Druck (Kühlung der Vorlage mit Eis-Kochsalz) abdestilliert. Das Cyanacetylchlorid hinterbleibt als gelbliches, leichtflüssiges Öl in einer Ausbeute von 47,2 g (99,5% der Theorie). Es wurde analysiert durch Hydrolyse mit Wasser und Titration der H- und Cl-Ionen:

0,5304 g brauchten nach der Zersetzung 100,3 ccm n/10-NaOH.  
 0,5304 g " " " Neutralisation 50,0 ccm n/10-NO<sub>3</sub>Ag.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOCl:	Gefunden:
Mol.-Gew. 103,5	105 106.

3. Selbstersetzung des Cyanacetylchlorids. 45,6 g Cyanacetylchlorid wurden in einer geräumigen Saugflasche, die mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr und gewogener Wasservorlage verbunden war, unter Kühlung mit Eiswasser und schließlich Leitungswasser 2 Tage sich selbst überlassen. Es hatten sich während dieser Zeit nur 0,2 g HCl abgespalten. Der zähflüssige, harzartige, braungelbe Zersetzungsrückstand wurde in 300 ccm heißem Wasser aufgenommen, wobei bis auf einige braune Flocken alles in Lösung ging. Beim Erkalten schieden sich 20 g gelbgefärbte Krystalle ab, von denen nach Einengen und Abkühlen der Mutterlauge noch 1 g erhalten wurde, also zusammen 46% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Beim völligen Einengen der wäßrigen Mutterlauge unter vermindertem Druck gingen mit dem Wasser 8,6 g HCl über, und es hinterblieben rund 15 g eines nicht krystallisierenden gelbbraunen, zähflüssigen, in Wasser leicht, in Äther etwa zur Hälfte löslichen Öles.

Wird die im theoretischen Teil dargelegte Zersetzung des Cyanacetylchlorids im Sinne der Gleichung



angenommen, so sollten von dem krystallinischen Körper 1, dem Dioxychlornicotinsäurenitril, 25 g erhalten werden und von dem das Chlor beim Eindampfen der wäßrigen Lösung leicht als HCl abspaltenden Körper oder Körpergemisch 20,6 g. Sicher enthält das leicht lösliche Öl noch kleine Mengen des krystallinischen Körpers 1, die sich auch daraus abtrennen lassen, aber viel davon kann bei dessen Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser kaum noch vorhanden sein, so daß jene Zersetzungsgleichung nur annähernd gültig ist. Die Mengenverhältnisse werden auch durch kleine Änderungen der Versuchsbedingungen stark beeinflusst, insbesondere entsteht bei nicht genügend gemilderter Zersetzung von den oben erwähnten amorphen, gelbroten, in Wasser unlöslichen Flocken eine größere Menge auf Kosten der Ausbeute an Dioxychlornicotinsäurenitril. Bei besonders milder Zersetzung steigerte sich die Aus-



beute an Dioxychlornicotinsäurenitril, z. B. wurden einmal aus 36,5 g Nitril 19 g des krystallinischen Körpers erhalten.

4. 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril. Der gelb gefärbte krystallinische Körper wird nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle in farblosen feinen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen auf 187—190° gelbbraun färben und bei höherer Temperatur ohne Schmelzen zersetzen. Die Löslichkeit in Wasser von 20° ist 1:100, in siedendem Wasser 1:9. Der Körper ist auch löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester und kaum löslich in Äther und in Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid tiefrote Färbung. In Alkalien löst der Körper sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert in feinen Nadeln wieder gefällt.

0,2426 g gaben 0,3726 g CO<sub>2</sub> und 0,0461 g H<sub>2</sub>O.

0,2230 g „ 30,8 mm N bei 16° und 760,5 mm.

0,1768 g „ 0,1490 g AgCl.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	42,23	41,90 %
H	1,77	2,13 „
N	16,42	16,30 „
Cl	20,82	20,84 „

I. 0,0948 g in 30,75 g Eisessig gaben Gefr.-Depr. Δ = 0,075.

II. 0,2145 g „ 30,75 g „ „ „ Δ = 0,160.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:	
		I.	II.
Mol.-Gew.	170,5	161,2	170,5 %.

0,1178 g in wäßriger Lösung brauchten 6,9 ccm n/10-NaOH (Phenolphthalein).

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	170,5	170,7 %.

Aus der heißen Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils in starker (30—35 Prozent.) Natronlauge scheidet sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, kompakten Krystallen ein wasserhaltiges Dinatriumsalz von der Formel C<sub>6</sub>HO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClNa<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O aus:

0,1166 g Salz, mit Alkohol gewaschen, lufttrocken, verloren bei 115° 0,0390 g H<sub>2</sub>O.

0,1811 g Salz getrocknet gaben 0,1080 g SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

Ber. für C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClNa <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	33,48	33,45 %
Ber. für C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClNa <sub>2</sub> :		Gefunden:
Na	21,44	21,71 %.

Behufs Abspaltung von Chlor und Ammoniak wurden 3 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 10 ccm 20 prozent. Natronlauge 3 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Na-Salz ausgeschieden, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Der gesamte Inhalt der Bombe, welcher nach Ammoniak roch, wurde in einen Kolben gespült, das  $\text{NH}_3$  abdestilliert und in n-Salzsäure absorbiert, es wurden durch Titration 0,275 g  $\text{NH}_3$  gefunden, die Theorie verlangt bei Abspaltung von einem N-Atom als Ammoniak 0,299 g  $\text{NH}_3$ ; da kleine Verluste beim Überspülen der Flüssigkeiten wahrscheinlich sind, ist die Übereinstimmung mit der Theorie genügend. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und die Chlorionen titriert; es wurden 0,628 g Cl gefunden, berechnet 0,625 g. Hiernach ist anzunehmen, daß bei dieser Spaltung 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entstanden ist, denn bei eingetretener Ringspaltung hätten 2 Mol. Ammoniak gefunden werden müssen.

Zur Umwandlung des Nitrils in das Amid wurden 3,4 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann 24 Stunden sich selbst überlassen und schließlich mit Wasser gefällt, Ausbeute 3,35 g. In Wasser und Alkohol ist diese Substanz sehr viel schwerer löslich als das Nitril, aus Eisessig läßt sie sich umkrystallisieren. Die Zersetzung beginnt erst bei 220°. Mit Eisenchlorid gibt sie, wie das Nitril in alkoholischer Lösung eine tiefrote Färbung, in Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, jedoch spaltet sie bei längerem Kochen mit Alkalien schon bei gewöhnlichem Druck das Chlor größtenteils ab: 0,5235 g gaben nach 2 stündigem Kochen mit Natronlauge 0,2864 g  $\text{AgCl}$ , d. i. 13,53 % Cl, während die Theorie 18,81 % Cl verlangt. Die C, H-Bestimmung ergab auf 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäureamid stimmende Zahlen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Das Amid liefert, wie das Nitril, ein krystallinisches Dinatriumsalz; das aus diesem regenerierte Amid lieferte auch scharf stimmende N- und Cl-Zahlen:

0,1217 g gaben	0,0932 g $\text{AgCl}$ .		
0,1940 g	„	25,2 ccm N bei 15° und 744 mm.	
Berechnet für Cl	18,81	Gefunden	18,95 %
„	„ N	14,86	„ 15,06 „ .

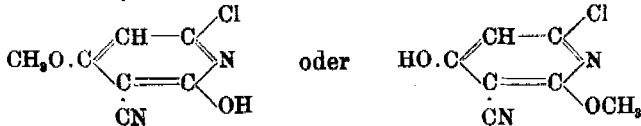
0,2944 g gaben 0,4116 g CO<sub>2</sub> und 0,0874 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	38,20	38,15 %
H	2,70	3,29 „

0,2798 g brauchten 14,82 ccm n/10-NOH (Phenolphthalein).

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	188,5	188,8 %

5. Monomethyläther des 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitrils,



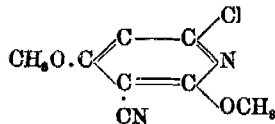
1,5 g Dioxychlornicotinsäurenitril in Natronlauge gelöst wurden mit 2,25 g Dimethylsulfat digeriert und durch weitere Zugaben von Lauge die Lösung alkalisch gehalten, bis das Dimethylsulfat verschwunden war. Nach Ansäuern mit starker Salzsäure wurden 1,32 g farblose Krystalle erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 250° u. Zers. schmolzen. In Wasser ist dieser Monomethyläther schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, er läßt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren. Mit Eisenchlorid gibt er Rotfärbung, aber nicht so intensiv wie das Ausgangsmaterial, in alkoholischer Lösung titriert er sich scharf als einbasische Säure:

0,1194 g brauchten 6,48 ccm n/10-Natronlauge.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	184,5	184,3 %

Aus 1,6 g des Äthers mit 0,22 g Natrium in 30 ccm Alkohol wurden 1,6 g eines Mononatriumsalzes als weißes Krystallpulver erhalten.

6. 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril,



2,1 g trockenes Natriumsalz des Monomethyläthers wurden in 10 ccm Xylol suspendiert und mit 1,5 g Dimethylsulfat unter Rühren am Rückflußkühler 6 Stunden verkocht. Der entstehende Dimethyläther ist in Xylol wenig löslich. Der Niederschlag wird demnach abgesaugt mit verdünnter Natronlauge und mit

Wasser gründlich gewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert, Ausbeute 1,5 g, Schmp. 239—240° u. Zers.:

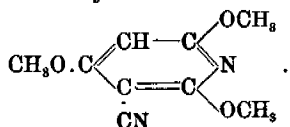
0,2224 g gaben 0,3970 g CO<sub>2</sub> und 0,0804 H<sub>2</sub>O.

0,2876 g „ (mit KOH gekocht) 0,0511 g Cl (mit n/10-NO<sub>3</sub>Ag titriert).

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	48,86	48,70 %
H	3,53	4,04 „
Cl	17,88	17,77 „

Seiner Struktur entsprechend gibt dieser Äther mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und löst sich auch nicht in Natronlauge, wird jedoch beim Kochen mit Lauge schnell verändert, indem das Chlor abgespalten wird.

#### 7. 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril,



0,7 g 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril wurden mit 20 ccm Methylalkohol, in denen 0,17 g Kalium gelöst waren, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch Zusatz von Wasser wurden dann aus der Lösung 0,5 g chlorfreie Substanz ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 260 bis 261° u. Zers.:

0,1298 g gaben 0,2638 g CO<sub>2</sub> und 0,0640 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	55,67	55,45 %
H	5,16	5,52 „

Das Trimethoxynicotinsäurenitril ist naturgemäß ebenso wenig, wie das Dimethoxychlornicotinsäurenitril in Alkali löslich und gibt auch mit Eisenchlorid keine Färbung. In mäßig starker Schwefelsäure löst es sich, wird jedoch, falls in dieser Lösung eine Salzbildung mit dem tertiären Stickstoff angenommen werden darf, durch viel Wasser aus der Lösung hydrolytisch wieder abgeschieden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheint nur langsam verändert zu werden, Amidbildung konnte auch nach längerem Stehen der Lösung nicht nachgewiesen werden, da nach 24 Stunden der C-Gehalt des ausgefallten Körpers derselbe wie vorher geblieben war.