

daß sie in dieser kurzen Zeit die Hälfte der nachher durch Glühen gefundenen Sauerstoffmenge aufgenommen hatte.

Um mich zu überzeugen, ob die Reduktion in keinem Falle weiter als bis zu der Verbindung Ce_2O_3 gegangen sei, habe ich von einigen Produkten einen Teil, ohne ihn vorher einer Reinigung zu unterziehen, auf Gewichtszunahme und Cergehalt untersucht. Wegen der Anwesenheit von metallischem Calcium fand ich natürlicherweise eine höhere Sauerstoffaufnahme. Aus der Bestimmung des CeO_2 -Gehaltes in dem geglühten Produkte ging hervor, daß dies nur vom Calcium, nicht aber von einem stärker reduzierten Ceroxyd, herrühren konnte. Die Substanz mit der höchsten Sauerstoffaufnahme ergab auch den kleinsten Gehalt an Cer.

Ungereinigte Substanz		gereinigte Substanz	
Sauerstoffaufnahme:	CeO_2 -Gehalt im geglühten Produkt:	Sauerstoffaufnahme:	
1. 5.6 %	88.5 %	4.05	Die geglühten Substanzen enthielten kein Calciumoxyd.
2. 8.81 »	74.5 »	4.47	
3. 13.3 »	61.7 »	3.47	
4. 8.2 »	85.1 »	3.29	

Die Reduktion verläuft also quantitativ nach der Gleichung:



Demnach ist das Calcium mit seiner Verbrennungswärme von 140 Cal. das geeignete Metall, um das Cerdioxyd zum Sesquioxyd zu reduzieren.

Elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin, März 1907.

228. Otto Diels und Hugo Stein: Über Tris-benzoylcyanid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. April 1907.)

Wir kennen drei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$: Zunächst das lange bekannte Benzoylcyanid, das von Liebig und Wöhler¹⁾ im Jahre 1839 dargestellt wurde, ferner das Bis-benzoylcyanid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2$, dessen Auffindung wir Wache²⁾ verdanken, und endlich das Tris-benzoylcyanid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_3$, wel-

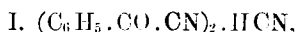
¹⁾ Ann. d. Chem. **3**, 267 [1839].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 260 [1889].

ches Nef¹⁾ gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen über die Konstitution der Blausäure entdeckte und seiner physikalischen Eigenschaften wegen als Cyanurverbindung ansprach. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung läßt sich diese Anschauung über die Konstitution des Trisbenzoylcyanids nicht aufrecht erhalten.

Bereits die ersten Versuche, die wir mit der Verbindung anstellten, zeigten, daß nur eine CO-Gruppe ketonartig gebunden ist, denn selbst bei energisch durchgeführten Versuchen gelingt stets nur die Darstellung eines Monoxims und Monophenylhydrazons.

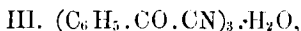
Zur Gewinnung weiterer Anhaltspunkte wurde dann die Verseifung des Trisbenzoylcyanids studiert, die man mit verschiedenen Mitteln durchführen kann. Die Verwendung von Phosphorsäure, die für derartige Zwecke sehr brauchbar ist, führt zwar auch im vorliegenden Falle zum Ziele, doch läßt sich die benzoylfreie Verbindung nicht isolieren, da sie offenbar unbeständig ist und unter den Versuchsbedingungen zerstört wird. Dagegen gelingt es, durch Behandlung von Trisbenzoylcyanid mit Alkalien nur eine Benzoylgruppe zu entfernen und so zu einer Substanz von der empirischen Zusammensetzung (I),



zu gelangen. Aus Gründen, die weiter unten dargelegt werden sollen, ist es sehr wahrscheinlich, daß bei der Entstehung dieser Verbindung mit dem Austritt einer Benzoylgruppe eine molekulare Umlagerung verbunden ist, denn eine Reihe von Reaktionen, die sich mit Trisbenzoylcyanid in typischer Weise vollziehen, treten bei der erwähnten Dibenzoylverbindung (I) nicht ein. Die letztere wird im Gegensatz zu Trisbenzoylcyanid von Phosphorsäure nicht zerstört, sondern in eine sehr charakteristische Base von der Zusammensetzung (II),



verwandelt, deren Eigenschaften wegen Mangel an Material vorläufig nicht näher studiert werden konnten. Die weitere Untersuchung wurde durch die eigentümliche Wahrnehmung gefördert, daß das tief gelb gefärbte Trisbenzoylcyanid bei der Behandlung mit sauren Agentien sich glatt in ein farbloses Hydrat (III),

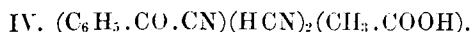


verwandelt. Diese Metamorphose tritt z. B. beim Umkrystallisieren des gelben Cyanids aus Eisessig oder mit Salzsäure angesäuertem Methyläthylketon ein.

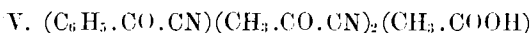
Das Hydrat enthält offenbar den Grundkomplex des Trisbenzoylcyanids unverändert und gibt eine Reihe sehr charakteristischer Um-

¹⁾ Ann. d. Chem. **287**, 303 [1895].

wandlungsprodukte. Eigentümlich verläuft die Acetylierung des Hydrats mit Essigsäureanhydrid. Vertreibt man bei diesem Prozesse das überschüssige Anhydrid durch Kochen mit Alkohol, so erhält man ein Produkt von der empirischen Zusammensetzung (IV).



Es sind also neben einer normalen Acetylierung zwei Benzoylgruppen durch Wasserstoff ersetzt worden. Man wird dies so aufzufassen haben, daß intermediär die Benzoyl- durch Acetylreste verdrängt werden und daß dann unter den Versuchsbedingungen eine Verseifung stattfindet. Für diese Anschauung kann als Stütze dienen, daß man das erwähnte Zwischenprodukt von der empirischen Formel (V),



tatsächlich erhält, wenn man nach beendeter Acetylierung des Hydrats das überschüssige Essigsäureanhydrid vorsichtig im Vakuum abdestilliert.

Gegen Natriumalkoholat verhält sich das Hydrat ähnlich dem Trisbenzoylcyanid. Gleich diesem wird hierbei eine Benzoylgruppe verseift, so daß eine Dibenzoylverbindung von der Formel (VI) entsteht. VI. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CN})_2\cdot\text{HCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$. VII. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CN})_2\cdot\text{HCN}\cdot\text{NaOH}$, steht. Diese bildet ein Natriumsalz (VII), welches beim Ansäuern die freie Verbindung (VI) unverändert zurückgibt. Kocht man aber die letztere mit verdünnten, wäßrigen Alkalien, so erhält man unter Umlagerung das Natriumsalz der oben erwähnten, aus dem gelben Trisbenzoylcyanid entstehenden Dibenzoylverbindung (I).

Wenn man die hydratische Dibenzoylverbindung (VI) acetyliert, so zeigt sich, daß dieselbe Verbindung (IV),



wie auch aus dem Trisbenzoylcyanid-Hydrat (III) entsteht. Daraus folgt, daß die beiden Benzoylgruppen, die aus dem letzteren bei der Acetylierung abgespalten werden, ungleichwertig sind, denn eine von diesen wird ja bei der Behandlung mit Alkoholat herausgenommen. Daraus ergibt sich der wichtige Schluß, daß alle drei Benzoylgruppen im Trisbenzoylcyanid ungleichwertig und daher verschiedenartig gebunden sind.

Die bisher mitgeteilten Resultate geben zwar noch kein klares Bild von der Struktur des Trisbenzoylcyanids, doch erbringen sie mit völliger Sicherheit den Beweis für die Symmetrielosigkeit des Moleküls und nötigen dazu, für die leichte Anlagerung von Wasser an das Molekül des Trisbenzoylcyanids nach besonderen Ursachen zu suchen.

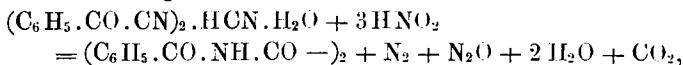
Zur weiteren Aufklärung wurde das Verhalten einiger der beschriebenen Substanzen gegen salpetrige Säure und Oxydationsmittel

studiert. Behandelt man die hydratische Dibenzoylverbindung (VI) mit salpetriger Säure, so entsteht unter lebhafter Gasentwicklung eine neue Verbindung, die sich als Dibenzoyloxamid (VIII), herausgestellt

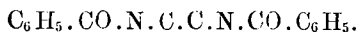


hat. Durch Kombination von Benzamidnatrium mit Oxalester erhält man ein Produkt, das sich in jeder Beziehung mit dem aus der Dibenzoylverbindung erhaltenen als identisch erweist.

Die zum Dibenzoyloxamid führende Reaktion, die etwa nach folgender Gleichung:

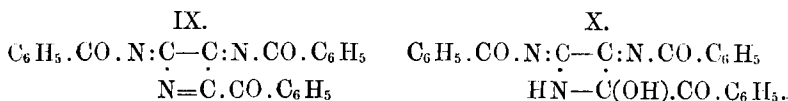


stattfinden dürfte, verläuft bereits in der Kälte, so daß eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich ist. Bedenkt man ferner — worauf schon hingewiesen wurde —, daß die hydratische Dibenzoylverbindung (VI), die zu dieser Reaktion diente, jedenfalls den Komplex des Trisbenzoylcyanids enthält, so kommt man zu dem Resultat, daß in diesem zwei Benzoylgruppen an Stickstoffatomen stehen, die ihrerseits durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen getrennt sind:

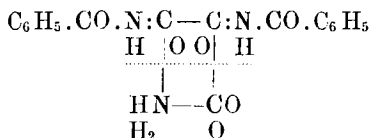


Die dritte Benzoylgruppe haftet an Kohlenstoff, denn eine CO-Gruppe besitzt nach den obigen Auseinandersetzungen Ketoneigenschaften.

Alle diese Tatsachen lassen sich ungezwungen erklären, wenn man dem Trisbenzoylcyanid folgende Strukturformel (IX) zuerteilt:



Die Wasseranlagerung würde sich danach durch Aufhebung der in dem Vierring vorhandenen Doppelbindung erklären (X). Bei der Umwandlung des Hydrats durch Natriumalkoholat wird offenbar die an dem Kohlenstoffatom stehende Benzoylgruppe verseift unter Bildung einer sekundären Alkoholgruppe. Die Oxydation des so entstehenden Produkts sollte zunächst zu einem Keton führen, allein da dieses offenbar nicht beständig ist, so geht sie weiter, und unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure entsteht schließlich auch hier das sehr stabile Dibenzoyloxamid:



In ähnlicher Weise wird der Mechanismus der Reaktion mit salpêtriger Säure zu erklären sein.

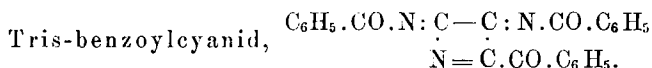
Aber nicht bloß die Umwandlung in Dibenzoyloxamid führt zu der aufgestellten Formel (IX), sondern auch andere Eigenschaften der Verbindung finden durch sie ihre Erklärung. Die Symmetrielosigkeit des Moleküls kommt in ihr ungezwungen zum Ausdruck, ebenso das Vorhandensein einer Ketongruppe.

Die gelbe Farbe des Körpers läßt sich begründen durch die eigentümliche Gruppierung der Doppelbindungen, denn bei der Anlagerung von Wasser verschwindet die Färbung völlig.

Die merkwürdige Abspaltung zweier Benzoylgruppen bei der Acetylierung (IV) erscheint weniger befremdlich, wenn man bedenkt, daß analoge Vierringe bisher nicht bekannt sind, und daß man daher für ihr Verhalten in mancher Hinsicht kein Beispiel findet.

Auch von dem Polymerisationsvorgang gibt uns die Formel ein ausreichendes Bild. Das bei der Reaktion von Cyansilber mit Benzoylbromid zunächst entstehende, einfache Benzoylcyanid besitzt in diesem Entstehungszustande desmotropen Charakter, und die Ringschließung zu einer verhältnismäßig stabilen Form erfolgt zwischen einem isonitril- und einem nitrilartig konstituierten Molekül.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und ist auch auf Bisbenzoylcyanid ausgedehnt worden.



50 g Benzoylbromid werden in 300 ccm absolutem Äther gelöst und mit 50 g Cyansilber 20 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Das ausgeschiedene, gelbgefärbte Reaktionsprodukt wird abgesaugt und so lange mit Äther gewaschen, bis dieser farblos verläuft. Vor der weiteren Behandlung muß es fein pulverisiert werden; erst dann wird es zur Entfernung von Brom- und unverändertem Cyansilber mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung von 150 g Cyankalium im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, worauf man den Rückstand in etwa 600 g Chloroform aufnimmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe Masse, die aus siedendem Methyläthylketon umkrystallisiert wird und dann glänzende, gelbe Nadeln bildet. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 20 g.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 190° unter Rotfärbung zu sintern und schmilzt unter Zersetzung bei 194° (Nef: 195°). Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers wurde nach der Siedepunktmethode mit Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt:

0.2022 g Sbst., 22.93 g Lösungsmittel: 0.09° Erhöhung. — 0.3655 g Sbst., 22.1 g Lösungsmittel: 0.165° Erhöhung. — 0.3288 g Sbst., 19.9 g Lösungsmittel: 0.17° Erhöhung.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. M 393. Gef. M 358, 361, 356.

Trisbenzoylcyanid-phenylhydrazon.

1 g Trisbenzoylcyanid wird in der eben nötigen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Eisessig und soviel Wasser versetzt, bis die reichliche gelbe Fällung vollständig ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Die Menge des Rohproduktes beträgt 1 g. Dasselbe wird zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, woraus es sich in der Kälte in farblosen Nadelchen abscheidet. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.1684 g Sbst.: 0.4593 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1127 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 754 mm).

C₃₀H₂₁O₂N₅. Ber. C 74.53, H 4.34, N 14.49.

Gef. » 74.38, » 4.27, » 14.32, 14.26.

Das Phenylhydrazon schmilzt scharf bei 226°. In Wasser und Äther ist es fast unlöslich, leicht löslich hingegen in heißem Alkohol, Holzgeist, Essigester und Benzol.

Abspaltung einer Benzoylgruppe aus Tris-benzoylcyanid:

Entstehung der Verbindung: (C₆H₅.CO.CN)₂.HCN.

In eine Lösung von 0.35 g Natrium in 6 ccm Methylalkohol wird 1 g feingepulvertes Trisbenzoylcyanid eingetragen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem für einen Augenblick Lösung eingetreten ist, scheidet sich rasch ein dicker Krystallbrei ab, und die Flüssigkeit nimmt deutlich den Geruch des Benzoesäuremethylesters an. Man versetzt mit 20 ccm Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit etwas Wasser nach und trocknet ihn bei 100°. Dieses Produkt, das so in einer Menge von etwa 1 g gewonnen wird, ist hellgelb gefärbt, undeutlich krystallinisch und stellt ein Natriumsalz vor. 1 g dieses Natriumsalzes wird in etwa 200 ccm siedendem Eisessig gelöst, nach dem Erkalten werden die Krystalle abgesaugt und zur Entfernung des Eisessigs mit Alkohol gewaschen. Für die Analyse wurde der Körper nochmals umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1605 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1669 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₇H₁₁O₂N₃. Ber. C 70.58, H 3.80, N 14.53.

Gef. » 69.73, 70.52, » 3.85, 4.00, » 14.51.

Die Eigenschaften der Verbindung legten die Vermutung nahe, sie sei höhermolekular. Molekulargewichtsbestimmungen, ausgeführt im Apparat von Eykman mit Phenol als Lösungsmittel, bewiesen aber eindeutig, daß der Substanz die einfache Formel zukommt:

0.1521 g Sbst., 9.8 g Phenol: 0.42° Depression. — 0.1228 g Sbst., 9.89 g Phenol: 0.36° Depression.

$C_{17}H_{11}O_2N_3$. Ber. M 289. Gef. M 280, 262.

Der Körper beginnt bei etwa 350° zu sintern und schmilzt bei etwa 365° unter Zersetzung. Er wird nur in der Hitze von Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen; von allen anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, ebenso wie von Wasser, wird er kaum gelöst.

Verdünnte Natronlauge löst die Verbindung in der Hitze auf, in der Kälte scheidet sich das Natriumsalz aus. Man verdünnt 5 cem 33-prozentige Natronlauge mit 100 cem Wasser und löst darin in der Hitze 0.5 g des freien Körpers auf; das in der Kälte ausgeschiedene Natriumsalz bildet eine voluminöse, farblose Masse, die aus langen, haarfeinen Nadeln besteht. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und Methylalkohol und trocknet bei 100°.

0.2782 g Sbst.: 0.0669 g Na_2SO_4 .

$C_{17}H_{12}O_3N_3Na$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.6.

Das Salz schmilzt nicht, löst sich in sehr verdünnten Alkalien schon in der Kälte, ist aber in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die freie Verbindung widersteht selbst den schärfsten Acylierungsmitteln, ebenso wenig läßt sie sich methylieren; eine Hydroxylgruppe scheint also nicht vorhanden zu sein. Salpetrige Säure greift den Körper nicht an; starke Oxydationsmittel wie Chromsäure zerstören ihn völlig. Arbeitet man mit berechneten Mengen, so gewinnt man den größten Teil des Ausgangsmaterials zurück.

Überführung der Verbindung $(C_6H_5.CO.CN)_2.HCN$ in die Base $(C_6H_5.CO.CN).(HCN)_2.H_2O$.

20 g krystallisierte Phosphorsäure werden in einem großen Reagenzglas geschmolzen und auf 180° erhitzt. In die heiße Säure werden im Verlauf von einer halben Stunde 3 g des feingepulverten Dibenzoylkörpers eingetragen. Die Reaktion vollzieht sich unter Rotfärbung und Entwicklung von Benzoessäuredämpfen. Nachdem die gesamte Menge des Dibenzoylkörpers eingetragen ist, erhitzt man noch kurze Zeit, versetzt nach dem Erkalten die Reaktionsmasse mit 25 cem Wasser und äthert zur Entfernung der Benzoensäure wiederholt aus. Die wäßrige Lösung wird unter Kühlung mit Kalilauge genau neutralisiert, wobei ein krystallinischer, rötlich gefärbter Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 1 g. Es wird aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, wo-

bei man längeres Kochen vermeiden muß, weil siedendes Wasser den Körper zum Teil zersetzt. Aus der heißen Lösung scheidet sich die Substanz in der Kälte in fast farblosen, flimmernden Blättchen aus, die abgesaugt und bei 100° getrocknet werden. Ihre Menge beträgt meist nur 0.4 g.

0.1949 g Sbst.: 0.4164 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.2287 g Sbst.: 40.6 cem N (18°, 762 mm).

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 59.11, H 4.40, N 20.86.

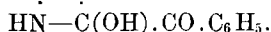
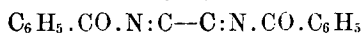
Gef. » 58.26, » 4.58, » 20.57.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 220° sich gelb zu färben, wird immer dunkler und ist bei 265° vollständig zersetzt.

Die reine Verbindung löst sich in heißem Alkohol und Essigester und kommt in der Kälte wieder in Blättchen heraus. Die heiße, wäßrige Lösung der Substanz ist gelb gefärbt; wenn beim Erkalten die Verbindung wieder ausfällt, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Beim längeren Stehen nimmt sie oft eine indigoblaue Färbung an.

In chemischer Beziehung hat die Verbindung zugleich saure und basische Eigenschaften, doch sind die letzteren viel stärker ausgeprägt. Erhitzt man die Substanz mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure, so wird sie gelöst, und in der Kälte krystallisiert das schwefelsaure Salz in sehr feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Ebenso verhält sich verdünnte Salzsäure. In Wasser sind diese Salze leicht löslich.

Umwandlung von Tris-benzoylcyanid in ein farbloses Hydrat:



Man erhält das Hydrat in einfacher Weise durch Lösen von Tris-benzoylcyanid in wenig siedendem Eisessig. In der Kälte kommt dann ein Körper vom Schmp. 185—186° als farblose, voluminöse Krystallmasse heraus.

Diese eigentümliche Wasseranlagerung wird durch saure Agentien bewirkt: Eine heiße Methyläthylketonlösung von Trisbenzoylcyanid liefert auf Zusatz von Wasser in der Kälte das Ausgangsmaterial zurück. Versetzt man dagegen dieselbe Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, so krystallisiert beim Abkühlen das Hydrat aus. Diese letztere Methode ist für die Gewinnung der Hydratverbindung am besten geeignet, denn man erhält sie so in 90 % der theoretischen Ausbeute direkt in reinem Zustande. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

0.1133 g Sbst.: 0.2897 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 13.9 cem N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 70.07, H 4.13, N 10.21.
Gef. » 69.72, 70.19, » 4.09, 4.23, » 10.28.

Das Hydrat zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das gelbe Ausgangsmaterial. In Chloroform ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Methylalkohol in der Kälte kaum, in der Hitze schwer löslich. Die Löslichkeit in heißem Aceton, Methyläthylketon und Benzol ist eine etwas größere als beim Trisbenzoylcyanid.

Ein Phenylhydrazon wird unter den gleichen Bedingungen wie beim gelben Ausgangskörper nicht erhalten. Phenylisocyanat wirkt auf die Hydratverbindung nicht ein, ebensowenig reines Essigsäureanhydrid. Erst auf Zusatz von Chlorzink tritt Reaktion ein. Scharf unterscheidet sich der Hydratkörper vom wasserfreien Produkte durch sein Verhalten gegen Alkalien. Er färbt sich schon beim Übergießen mit wäßrigen Alkalien gelb, aber selbst beim Erhitzen läßt sich die Umwandlung in die Salze nicht vollständig erzielen, weil der Körper nur oberflächlich angegriffen wird. Dagegen gelingt die Darstellung des Ammoniumsalses leicht, indem man in die siedende Methyläthylketonlösung der freien Verbindung gasförmiges Ammoniak einleitet. Augenblicklich scheidet sich dann ein voluminöser, leuchtend gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Absaugen wird er mit heißem Methyläthylketon gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0.1560 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 . — 0.1793 g Sbst.: 20 ccm N (18.5°, 751 mm).
— 0.1767 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_4$. Ber. C 67.28, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 67.30, » 4.85, » 12.72, 12.65.

Das Ammoniumsals ist unlöslich in Wasser und allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen des Salzes über 100° entweicht allmählich alles Ammoniak, und man erhält den freien Körper zurück.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tris-benzoylcyanid:
Entstehung der Verbindung: $(C_6H_5.CO.CN).(HCN)_2.(CH_3.COOH)$.

Eine Mischung von 2 g Trisbenzoylcyanid und 15 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz eines Körnchens Chlorzink eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich hierbei braun, und in der Kälte scheidet sich nichts aus. Zur Entfernung des Essigsäureanhydrids wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade mehrmals mit Alkohol abgedampft, schließlich auf etwa 10 ccm eingengt und der Rest im Vakuumexsiccator abgedunstet. Es hinterbleibt eine gelblichweiße, von glänzenden Krystallen durchsetzte Masse. Das Produkt wird mit Äther behandelt, die ätherische Lösung mit ver-

dünntem Alkali geschüttelt, die alkalische Schicht von der ätherischen getrennt und angesäuert. Hierbei scheidet sich Benzoesäure aus, die nach dem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde. Ihre Menge beträgt etwa 90% der für die Abspaltung von zwei Benzoylgruppen berechneten Quantität. Die bei der Behandlung mit Äther zurückgebliebene Masse wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.5 g. Man krystallisiert das Produkt aus viel Methyläthylketon um, trocknet bei 100° und erhält so 0.3 g der reinen, in langen, farblosen Nadeln krystallisierenden Verbindung.

0.1512 g Sbst.: 0.3277 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 770 mm).

C₁₂H₁₁O₃N₃. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.
Gef. » 59.10, 58.96, » 4.60, 4.41, » 17.23.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 215° zu sintern und schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in heißem Eisessig, schwer in heißem Aceton und Methyläthylketon. Heiße Salzsäure löst die Substanz auf. Wendet man sehr wenig konzentrierte Salzsäure an und kocht damit einige Minuten, so scheidet sich in der Kälte wieder eine Krystallmasse aus. Löst man diese aus heißem Methyläthylketon um, so erscheint sie unter dem Mikroskop als prismatische Krystalle und schmilzt nicht ganz scharf bei 180°. Wahrscheinlich ist hierbei die Acetylgruppe abgespalten worden. Da indessen das Material nur in geringen Mengen zugänglich ist, so konnte eine nähere Untersuchung nicht durchgeführt werden.

Triacetylverbindung, (C₆H₅.CO.CN)(CH₃.CO.CN)₂.(CH₃.COOH).

2 g Trisbenzoylcyanid werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Chlorzink 25 Minuten gekocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann im Vakuum abdestilliert, wobei schließlich ein dunkel gefärbtes, dickes Öl zurückbleibt, das sich auf Zusatz von absolutem Äther in einen festen Körper verwandelt. Behandelt man den ätherischen Auszug mit Alkali, so kann man in der alkalischen Lösung durch Ansäuern Benzoesäure nachweisen. Das in Äther unlösliche Reaktionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.6 g. Es ist in heißem Methyläthylketon leicht, in heißem Alkohol schwer löslich und kommt beim Abkühlen aus beiden Lösungsmitteln in farblosen, nadelförmigen Prismen heraus. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Es ist aber nicht ganz sicher, ob sie in völlig reinem Zustande vorgelegen hat.

0.1534 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{15}H_{15}O_5N_3$. Ber. C 58.35, H 4.55, N 12.6.

Gef. » 58.98, » 4.69, » 12.7.

Die Verbindung sintert bei 148° und schmilzt bei 153°. Sie wird leicht von heißem Aceton, Methyläthylketon und Eisessig, schwerer von heißem Methyl- und Äthylalkohol aufgenommen. Nahezu unlöslich ist sie in Wasser und Äther.

Abspaltung einer Benzoylgruppe aus dem farblosen Hydratkörper.

Zu einer Natriummethylatlösung aus 0.35 g Natrium und 6 cem Methylalkohol fügt man 1 g des Hydratkörpers hinzu. Hierbei tritt intensive Gelbfärbung auf, da zunächst das bereits erwähnte, gelbe Natriumsalz gebildet wird. Beim Kochen auf dem Wasserbade vollzieht sich die Abspaltung einer Benzoylgruppe, und man nimmt deutlich den Geruch nach Benzoesäuremethylester wahr. Schließlich erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Man läßt erkalten, versetzt mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 100°. Ausbeute 0.7 g. Der so gewonnene gelbliche Körper ist ein Natriumsalz; man löst es in wenig siedendem Eisessig und erhält beim Abkühlen den freien Körper in schön ausgebildeten, langen, farblosen Nadeln. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Methyläthylketon umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1561 g Sbst.: 0.3821 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1562 g Sbst.: 18.2 cem N (18°, 768 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 66.44, H 4.23, N 13.68.

Gef. » 66.75, » 4.44, » 13.60.

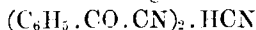
Die Substanz schmilzt bei 208—210°. Sie löst sich leicht in heißem Eisessig, etwas schwerer in heißem Aceton und Methyläthylketon, schwer in Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Unlöslich ist sie in allen diesen Mitteln in der Kälte, ebenso in Äther, Chloroform und Wasser.

Bei ihrer Acetylierung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Chlorzink resultiert, wenn man das Essigsäureanhydrid mit Alkohol abdampft, eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung, die bei 215° sintert, bei 226° schmilzt, gemischt mit dem aus Trisbenzoylcyanid auf gleiche Weise erhaltenen Acetylkörper, keine Schmelzpunktsdepression ergibt und daher identisch mit diesem ist.

Umwandlung (Umlagerung) der Verbindung ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$)₂ · HCN · H₂O in ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$)₂ · HCN.

5 cem 33-prozentige Natronlauge werden mit 100 cem Wasser verdünnt und hierin in der Siedehitze 1/2 g des eben beschriebenen Dibenzoylhydrates gelöst. In der Kälte fällt ein voluminöser Nieder-

schlag aus, der unter dem Mikroskop die charakteristischen, haarfeinen Nadeln des auch aus der Verbindung



hervorgehenden Natriumsalzes zeigt. In der Tat erhält man durch Umlösen des Salzes aus siedendem Eisessig den Körper vom Schmp. 365°. Beim Erhitzen des Dibenzoylhydrates mit wäßrigen Alkalien ist also eine Umlagerung anzunehmen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibenzoylhydrat: Entstehung von Dibenzoyloxamid.

1 g Dibenzoylhydrat wird in 8 ccm siedendem Eisessig gelöst und durch schnelles Abkühlen wieder in sehr feiner Form abgeschieden. In diese Emulsion wird ein Strom von salpetriger Säure geleitet. Um die bei der Reaktion entweichenden Gase auf die Anwesenheit von Kohlendioxyd zu prüfen, haben wir sie zunächst durch gute Kühlung von der salpetrigen Säure befreit und dann in Barytwasser geleitet. Die salpetrige Säure bewirkt binnen 10 Minuten unter gelinder Erwärmung die vollständige Lösung des Ausgangskörpers im Eisessig; zugleich findet eine sehr lebhaft Gasentwicklung statt, und im Barytwasser fallen reichliche Mengen von Bariumcarbonat aus. Nur kurze Zeit bleibt die Eisessiglösung klar; bald scheidet sich ein neuer Körper ab, der unter dem Mikroskop in würfelförmlichen Prismen erscheint. Zur vollständigen Abscheidung läßt man die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen, saugt die Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol aus. Die Ausbeute beträgt 0.8 g. Zur Reinigung wird die Verbindung aus siedendem Eisessig umgelöst, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.3749 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 64.86, H 4.05, N 9.45.
Gef. » 64.40, 64.58, » 4.18, 4.17, » 9.41.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 214–215° unter Aufschäumen und leichter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser, wird sie von heißem Alkohol, Aceton, Methyläthylketon nur sehr schwer aufgenommen. Besser löst sie sich in heißem Eisessig und kommt in der Kälte in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen heraus.

Darstellung von Dibenzoyloxamid aus Oxalester
und Benzamidnatrium.

8 g Benzamid werden nach der Vorschrift von Curtius ¹⁾ mit 60 g trockenem Benzol versetzt und dazu 1.4 g Natriumdraht hinzu-

¹⁾ Diese Berichte **23**, 3039 [1890].

gefügt. Man erhitzt die Mischung 30 Stunden zum Sieden und erhält so eine Suspension von Benzamidnatrium. Zu dieser werden nun 5 g Oxalester gegeben und die Flüssigkeit 5 Minuten mit aufgesetztem Kühler gekocht. Dabei verwandelt sie sich in eine breiartige Masse. Zur Lösung des unveränderten Benzamidnatriums versetzt man sie mit verdünnter Salzsäure, wobei sich der neue Körper als kristallinischer Niederschlag absetzt. Er wird abgesaugt, zur Entfernung von Chlor-natrium mit Wasser und zur Lösung von etwa noch vorhandenem Benzamid mit Methylalkohol gewaschen. So gewinnt man 8 g Rohprodukt, welches zur Analyse zweimal aus Eisessig umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0.1672 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 12.1 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 64.86, H 4.05, N 9.45.

Gef. » 64.96, » 4.26, » 9.35.

Die Verbindung kristallisiert in würfelförmlichen Prismen und schmilzt bei 214—215° unter Aufschäumen und Zersetzung. Auch in der Löslichkeit verhält sie sich genau wie das durch Abbau erhaltene Dibenzoyloxamid.

Oxydation der Verbindung (C₆H₅.CO.CN)₂.HCN.H₂O mit Chromsäure.

1 g der bezeichneten Verbindung wird in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von ½ g Chromsäure in Eisessig vermischt. Da die Reaktion nur in der Hitze vor sich geht, so kocht man einige Minuten unter Rückfluß, bis die Farbe der Lösung in grün umgeschlagen ist. In der Kälte fällt nichts aus, dagegen kristallisiert beim Hinzufügen von Wasser oder besser von verdünnten Mineralsäuren ein Körper aus, der sich nach dem Umlösen aus Eisessig als identisch mit Dibenzoyloxamid erweist.

229. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der Nitriloxylde.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 30. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Den Additionsprodukten von Sauerstoff an tertiäre Amine, den bekannten Aninnoxyliden R₃:N:O, entsprechen in der Reihe der analog gebauten Nitrile die Nitriloxylde R.C:N:O. Ich habe in einer kürzlich publizierten Arbeit¹⁾ wahrscheinlich gemacht, daß bei der

¹⁾ Diese Berichte **40**, 418 [1907].