

Ich bemerke noch, daß ich bei der Nachprüfung der Einwirkung von Alkali auf den Äthylglykolchlorhydrinäther¹⁾ auch zu einem anderen Resultat als Hr. Houben gekommen bin.

Mit einer aus 15.25 g Natrium, 160 ccm Methylalkohol und 15 ccm Wasser bereiteten, ca. 20% methylalkoholischen Natronlauge wurden 15 g Äthylglykolchlorhydrinäther 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach 3—4 Stunden zeigte sich eine reichliche Abspaltung von Kochsalz. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf wurde die im Kolben bleibende Lauge titriert und zugleich auch das abgespaltene Halogen durch Titration ermittelt. Es wurde ein Gesamtverbrauch von 95.0 $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und von 84.0 $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung festgestellt. Letztere Zahl liefert den genauen Wert des abgespaltene Halogens, der unter Vernachlässigung einer geringen Verunreinigung des Ausgangsmaterials (0.11 Grammoleküle) etwa 77% entspricht.

Daß der gebildete, ungesättigte Äther sich auch durch mehrtätiges Stehen mit Bisulfit würde in das Keton spalten lassen, ist kaum anzunehmen. Viel eher dürfte sein Nachweis auch hier durch Addition von Alkohol und Jod bei der Behandlung nach Bougault und Tiffenau gelingen.

Berlin, den 25. Mai 1908.

322. Otto Diels und Albert Pillow: Über Bis-benzoylcyanid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

Außer dem bereits von Liebig und Wöhler²⁾ entdeckten Benzoylcyanid und dem von Nef³⁾ aufgefundenen und später von O. Diels und H. Stein⁴⁾ näher studierten Tris-benzoylcyanid existiert noch eine dritte Substanz von der Zusammensetzung des Benzoylcyanids. Sie wurde zuerst von Wache⁵⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Benzoylcyanid erhalten und später von L. Claisen⁶⁾ aus Benzoylchlorid und Blausäure bei Gegenwart von Pyridin dargestellt. Über die Molekulargröße und Konstitution dieser Verbindung war bisher nichts bekannt⁷⁾. Die von uns durchgeführte Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4995 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **3**, 267 [1832]. ³⁾ Ann. d. Chem. **287**, 305 [1895].

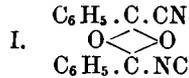
⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1655 [1907].

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 260 [1889].

⁶⁾ Diese Berichte **31**, 1024 [1898].

⁷⁾ Daß das von Wache entdeckte Produkt bimolekular ist, wurde bisher nur angenommen. Ein experimenteller Beweis fehlte.

hat zunächst zu dem Resultate geführt, daß das Produkt dimolekular ist. Wir nennen es daher Bis-benzoylcyanid. Auch für die Konstitution haben sich eine ganze Reihe von Anhaltspunkten ergeben, die alle darauf hinweisen, daß dem Bis-benzoylcyanid folgende Formel:

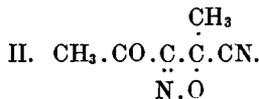


zukommen dürfte.

Danach erscheint es als eine Kombination von Benzoylcyanid mit Benzoylisocyanid, welches letzteres für sich nicht bekannt ist. Die Sauerstoffbindung ist dieselbe, wie sie auch anderen polymeren Verbindungen, z. B. dem polymeren Diacetyl¹⁾, zugrunde liegt. Wir glauben, daß in beiden Fällen — sowohl beim Bis-benzoylcyanid wie beim polymeren Diacetyl — einerseits die relativ große Beständigkeit und andererseits die Möglichkeit zu glatten Spaltungsreaktionen in der Natur dieser Sauerstoffverknüpfung begründet ist.

Die antizipierte Formel des Bis-benzoylcyanids stützt sich im wesentlichen auf folgende Beobachtungen:

Zunächst erscheint die Tatsache von Bedeutung, daß keines der beiden Sauerstoffatome Keton-Eigenschaften besitzt, denn hierdurch sind von vornherein Formeln ausgeschlossen, wie z. B. die von Bouveault²⁾ für das Bis-acetylcyanid aufgestellte:



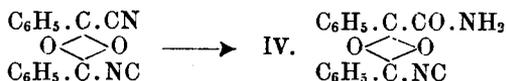
Ferner führen alle Beobachtungen zu dem Resultate, daß nur eine Nitrilgruppe im Bis-benzoylcyanid enthalten ist. So gelingt es, durch alkoholische Salzsäure die Nitrilgruppe durch den Carboxäthylrest zu ersetzen, wobei gleichzeitig noch ein Molekül Wasser, jedenfalls an die Isonitrilgruppe, angelagert wird:



Entsprechend dieser Konstitution reagiert der Ester (III) mit Phenylisocyanat unter Bildung eines normalen Additionsproduktes.

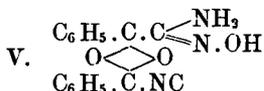
¹⁾ Diese Berichte 35, 3290 [1902]. ²⁾ Bull. soc. chim. [3] 9, 576 [1893].

Auch die Überführung des Bis-benzoylcyanids in ein Amid, die durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure leicht gelingt, beweist die Anwesenheit einer Cyangruppe:



Denn, da es nicht möglich ist, dieses Wasseranlagerungsprodukt durch alkoholische Salzsäure in den oben erwähnten Ester (III) umzuwandeln, so ist es klar, daß die Wasseranlagerung nicht an der Isonitrilgruppe erfolgt sein kann.

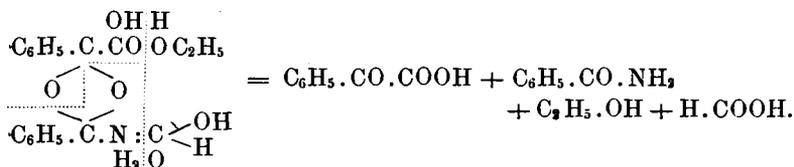
Endlich ist es gelungen, eine dritte charakteristische Reaktion der Nitrile, nämlich ihre Überführung in Amidoxime, auf das Bis-benzoylcyanid zu übertragen. Der entsprechenden Verbindung des Bis-benzoylcyanids kommt zweifellos die Formel:



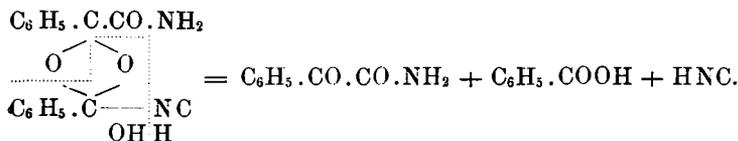
zu.

Für die Beurteilung der Konstitutionsformel des Bis-benzoylcyanids sind die Spaltungsreaktionen des Esters (III), des Amids (IV) und des Amidoxims (V) von entscheidender Bedeutung.

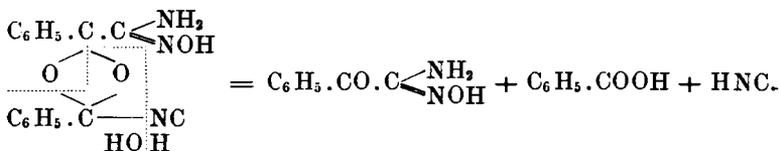
Der Ester (III) erfährt bei der vorsichtigen Behandlung mit Alkalien eine Spaltung in Benzoyl-ameisensäure, Benzamid und Ameisensäure:



Das Amid (IV) wird gleichfalls durch Alkalien in charakteristischer Weise zerlegt: Man erhält Benzoyl-formamid, Benzoesäure und Blausäure:



Einen ganz analogen Zerfall erleidet auch das Amidoxim (V). Es entstehen nebeneinander Benzoyl-formamidoxim, Benzoesäure und Blausäure:



Die Konstitution des Benzoylformamidoxims wurde durch den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung sichergestellt. Wie zu erwarten war, entsteht hierbei durch molekulare Verschiebung Benzoylharnstoff:



Alle diese Reaktionen führen ungezwungen zu der angenommenen Konstitutionsformel des Bis-benzoylcyanids (I); und da keine Beobachtungen gemacht worden sind, die nicht mit ihr im Einklang stehen, so halten wir uns für berechtigt, ihr einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zuzusprechen.

Bis-benzoylcyanid.

160 g wasserfreie Blausäure werden mit 500 g Pyridin gemischt und unter guter Kühlung 832 g Benzoylchlorid langsam unter stetem Umrühren zugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich alsbald rot und erstarrt nach einigen Stunden zu einem krystallinischen Brei, der mit überschüssiger, kalter, verdünnter Schwefelsäure verrieben, abfiltriert, gut abgepreßt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird das so gewonnene Produkt zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise 440 g oder 56% der Theorie. Der Schmelzpunkt der Substanz (95—96°), sowie die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den bereits von Wache angegebenen überein.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der Siedepunktmethode in Aceton wie nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ausgeführt:

0.0959 g Sbst., 10.7 g Aceton: 0.059° Siedepunktserhöhung. — 0.1769 g Sbst., 15.47 g Benzol: 0.227° Depression.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. M 262. Gef. M 254, 247.

Einwirkung von Alkalien auf Bis-benzoylcyanid.

Trägt man Bis-benzoylcyanid in gekühlte, wäßrige, 5-prozentige Kalilauge ein und läßt einige Stunden bei 0° stehen, so wird es voll-

ständig gespalten. Die Lösung enthält dann Kaliumcyanid und Kaliumbenzoat, und beim Ansäuern fällt die Benzoesäure in der für zwei Benzoylgruppen berechneten Menge aus. In der Wärme vollzieht sich diese Metamorphose in sehr kurzer Zeit. Es entweicht Ammoniak, und in der Lösung sind Benzoesäure und Ameisensäure enthalten.

Umwandlung von Bis-benzoylcyanid in den Äthylester,
 $C_{18}H_{17}O_5N$ (Formel III, S. 1894).

10 g Bis-benzoylcyanid werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter guter Kühlung durch eine Kältemischung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Überläßt man diese Lösung bei niedriger Temperatur sich selbst, so geht in etwa 12—18 Stunden das dimere Cyanid in Lösung, und alsbald beginnt die Ausscheidung von Salmiak, die in etwa 4 Tagen beendet ist. Wird alsdann das Reaktionsgemisch in etwa 600 ccm Eiswasser gegossen, so scheidet sich der Ester zunächst als zähe, weiße Masse ab, die nach etwa zwei Stunden krystallinisch wird und dann direkt abfiltriert werden kann. Die Ausbeute beträgt 11.7 g (95% der Theorie). Das Filtrat liefert beim Eindunsten annähernd die theoretische Menge Salmiak. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem sie in langen, prismatischen Säulen erhalten wird, und bei 120° getrocknet.

0.1043 g Subst.: 0.2530 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.1175 g Subst.: 0.2849 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.2677 g Subst.: 10 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{18}H_{17}O_5N$. Ber. C 66.02, H 5.24, N 4.28.
 Gef. » 66.15, 66.13. » 5.80, 5.35, » 4.30.

Die Verbindung schmilzt bei 143—144°. Sie löst sich leicht in warmem Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform. Sehr schwer löslich ist sie in Benzol, Äther und siedendem Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther.

Anlagerung von Phenylisocyanat an den Äthylester.

9 g des soeben beschriebenen Äthylesters werden mit 5 g Phenylisocyanat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrt bei längerem Stehen meistens vollständig krystallinisch, zuweilen entsteht indessen zunächst eine gelbe, gummiartige Masse, die erst beim Verreiben mit Alkohol krystallisiert. Das krystallinische Produkt wird abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Reaktion verläuft quantitativ. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1637 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 10 ccm N (16.5°, 745.5 mm).

C₂₅H₂₂O₆N₂. Ber. C 67.24, H 4.97, N 6.28.

Gef. » 67.39, » 5.22, » 6.35.

Die Verbindung bildet kleine, abgeschnittene Säulen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 163—164° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser und Äther.

Spaltung des Äthylesters mit Kaliummethylat.

2.5 g des Äthylesters, in etwa 40 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einer Lösung von Kaliummethylat (aus 0.5 g Kalium) in Methylalkohol versetzt. Die Mischung bleibt kurze Zeit klar, dann färbt sie sich gelb und scheidet alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung in Eis gekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Er besteht aus benzoylameisensaurem Kalium, und man kann durch Ansäuern und Ausäthern die Benzoylameisensäure vom Schmp. 63—64° gewinnen. Die Menge des Niederschlages beträgt 1.24 g oder 86 % der Theorie. Das alkoholische Filtrat vom benzoylameisensauren Kalium wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand dreimal mit Äther erschöpft. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen 0.45 g Benzamid. Der beim Ausäthern hinterbliebene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Dieser ätherische Auszug ergibt 0.2 g Benzoessäure. Um die Ameisensäure nachzuweisen — die wohl kaum aus der Benzoylameisensäure stammen dürfte —, behandelt man etwa 6 g des Äthylesters mit Kaliummethylat, dampft zur Trockene ein, versetzt das Gemisch der Kaliumsalze mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert. Im Destillat läßt sich die Ameisensäure mittels Quecksilberchlorid nachweisen. Bei der Verseifung des Äthylesters entstehen also nebeneinander Benzoylameisensäure, Benzamid und Ameisensäure. Die geringe Menge Benzoessäure ist zweifellos aus dem primär gebildeten Benzamid entstanden.

Überführung von Bis-benzoylcyanid in das Amid C₁₆H₁₂O₃N₂.
(Formel IV, S. 1895.)

12 g Bisbenzoylcyanid werden mit 22 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.196) und 5 ccm Wasser behandelt. Während man in der Kälte keine Reaktion beobachtet, färbt sich das Gemisch beim Erwärmen auf etwa 80° braun, wird alsdann wieder nahezu farblos und erstarrt schließlich zu einer krystallinischen Masse. Diese wird auf Ton abgepreßt und nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol

umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 6 g. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1418 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.2356 g Sbst.: 20.6 ccm N (21.5°, 755.2 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber. C 68.54, H 4.32, N 10.00.

Gef. » 68.39, » 4.71, » 9.91.

Aus siedendem Äthylalkohol erhält man die Verbindung in Form großer, rhombischer Prismen, die unter Zersetzung bei etwa 174—177° schmelzen. Das Amid ist in Alkohol, Aceton und Essigester in der Wärme reichlich löslich, dagegen wird es von Benzol, Äther, Chloroform und Wasser kaum aufgenommen.

Spaltung des Amids durch Kalilauge.

5 g des Amids werden mit 35 ccm 5-prozentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt (etwa 15 Stunden). Die stark nach Blausäure riechende Lösung wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, hierauf sofort mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und dann mehrmals mit Äther extrahiert (Auszug A). Der ausgeätherte Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther erschöpft (Auszug B). Dieser ätherische Auszug B liefert beim Verdampfen 2 g Benzoesäure oder 94% der Theorie. Die Blausäure kann leicht durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen werden.

Der ätherische Auszug A gibt nach dem Verdampfen des Äthers 2.4 g (94% der Theorie) eines krystallinischen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 90—91° schmilzt. Beim Erwärmen mit Alkali wird er in Ammoniak und Benzoylameisensäure gespalten und ist identisch mit dem Amid dieser Säure.

Überführung von Bis-benzoylcyanid in das Amidoxim

C₁₆H₁₃O₃N₃ (Formel V, S. 1895.)

Eine Lösung von 14 g Bisbenzoylcyanid in etwa 50 ccm Methylalkohol wird sehr vorsichtig auf —3° unterkühlt und mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (aus 5.2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Natrium) versetzt. Die Flüssigkeit bleibt noch kurze Zeit klar, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Krystallen ab. Man läßt 2 Stunden in Eiswasser stehen, filtriert ab, wäscht mit Methylalkohol, dann mit Äther aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 14 g. Zur Analyse wurde das Produkt sehr vorsichtig aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert und mit Äther ausgewaschen.

0.1115 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1332 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 15.8 ccm N (16.5°, 757.5 mm). — 0.0563 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₆H₁₈O₃N₃. Ber. C 65.06, H 4.44, N 14.24.

Gef. » 65.06, 64.74, » 4.36, 4.55, » 14.24, 14.19.

Das Amidoxim krystallisiert in kurzen, rechteckigen Prismen, die bei 181° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in heißem Wasser, so gut wie unlöslich in Äther und Petroläther, dagegen reichlich löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung zeigt die Eisenchloridreaktion. Die Verbindung ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich und gibt mit Säuren Salze. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Amidoxime.

Spaltung des Amidoxims.

6 g Amidoxim werden mit 100 ccm 5-prozentiger Kalilauge 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei eine klare, rote, stark nach Blausäure riechende Lösung entsteht. Diese wird zunächst mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. — wobei die Farbe verschwindet — und gleich darauf mit Soda alkalisch gemacht, wodurch die rote Färbung wieder hergestellt wird. Die Lösung wird mehrmals ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand, dessen Menge 1.25 g beträgt, wird zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst und bei 100° getrocknet (A).

Die ausgeätherte, alkalische Lösung wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die abgeschiedene Benzoesäure mit Äther extrahiert. Ihre Menge beträgt 3.7 g. Blausäure läßt sich in dem sauren Rückstande leicht nachweisen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz A ergab folgende Werte:

0.1161 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 760 mm).

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 58.51, H 4.91, N 17.08.

Gef. » 58.21, » 5.05, » 17.00.

Die Verbindung krystallisiert in kurzen, flachen, quadratischen Prismen und schmilzt bei 133—134°. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Benzol und Chloroform und nahezu unlöslich in Petroläther.

Diese Substanz zeigt alle charakteristischen Reaktionen der Amidoxime in noch höherem Maße, als das oben beschriebene Amidoxim. Sie ist als Benzoyl-formamidoxim aufzufassen und läßt sich dementsprechend durch die Beckmannsche Umlagerung in Benzoylharnstoff umwandeln:

0.5 g der Verbindung werden in etwa 10 ccm absolutem Äther gelöst und nach und nach mit 0.6 g Phosphorpentachlorid versetzt. Darauf wird der Äther abgetrieben und der Rückstand mit Eis verrieben. Dieser verwandelt sich dabei in einen festen, krystallinischen Körper, der aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 214° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 0.35 g. Durch direkten Vergleich mit Benzoyl-harnstoff wurde die Identität der beiden Produkte erwiesen.

323. H. Körner:

Über einige Derivate der Dithiocarbamino-essigsäure.

(Eingegangen am 16. Mai 1908.)

Vorliegende Untersuchung, die auf Anregung des Hrn. Prof. J. H. Lovén unternommen wurde, soll als Teil einer Arbeit über Addition von Schwefelkohlenstoff an Aminosäuren gelten. Wie man schon lange weiß, addieren sich Ammoniak und Schwefelkohlenstoff zu dithiocarbaminsaurem Ammonium, und substituiertes Ammoniak gibt gleicherweise Derivate der Dithiocarbaminsäure. Unter diesen Derivaten ist die von E. Fischer¹⁾ dargestellte Verbindung



zu erwähnen, welche er direkt aus Glykokollester und Schwefelkohlenstoff bekommen hat. Diese scheint, soweit mir bekannt, die einzige bisher dargestellte Verbindung der Dithiocarbamino-essigsäure, $\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSH}$, zu sein. Salze des entsprechenden Additionsproduktes zwischen Kohlensäure und Glykokoll, $\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sind von Siegfried und Neumann²⁾ dargestellt worden.

Die freie Dithiocarbamino-essigsäure (Dithiocarbamino-äthansäure) oder Glykokoll-*N*-dithiocarbonsäure ist nicht beständig, sondern zerfällt unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff. Dagegen läßt sich ihr Kaliumsalz in folgender Weise leicht darstellen. 22.3 g ($\frac{1}{3}$ Mol.) salzsaures Glykokoll, in 20 ccm Wasser gelöst, wird mit einer Lösung von 35 g (etwas mehr als $\frac{3}{5}$ Mol.) Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser unter gleichzeitiger Kühlung mit kaltem Wasser versetzt. Dabei krystallisiert etwas Chlorkalium aus. Die alkalische Lösung wird dann so lange mit 15.2 g ($\frac{1}{3}$ Mol.) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis der letztere größtenteils gelöst ist. Nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids wird die Lösung von eventuell zurückbleibendem

¹⁾ Diese Berichte **34**, 439 [1901].

²⁾ Ztschr. für physiol. Chem. **44**, 85; **46**, 402; **54**, 423, 437.