

### 605. Heinrich Wieland: Die Beziehungen der Nitriloxysäure zur Hofmann-Curtius'schen Reaktion.

(IV. Abhandlung über Nitriloxysäure.)

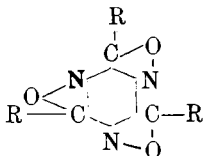
[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

In einer vor 6 Monaten veröffentlichten Abhandlung, der zweiten über dieses Thema<sup>1)</sup>, wurde die für die Nitriloxysäure wichtige Beobachtung mitgeteilt, daß sie beim Erhitzen in indifferentem Lösungsmittel eine Umlagerung zu den isomeren Isocyanatäureestern erfahren:

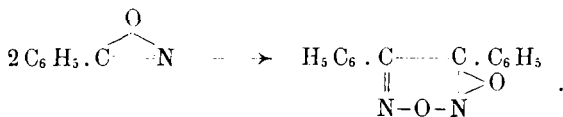


Diese Beobachtung wurde an den polymeren Nitriloxysäuren von der wahrscheinlichen Konstitution



gemacht, die bei allen Veränderungen die Reaktionsweise des ein-

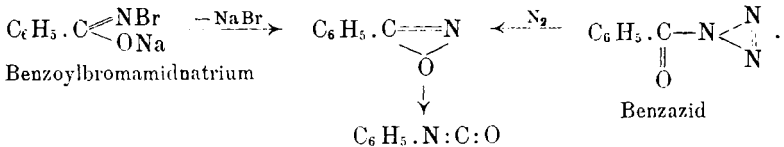
fachen Moleküls  $\text{R} \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \text{---} \text{N}$  zeigen (analog dem Verhältnis Trioxymethylen-Formaldehyd). So geht Tri-Formonitriloxysäure leicht in Isocyanatäure, Tri-Aceto- und -Benzonitriloxysäure in die entsprechenden Isocyanatäureester über. Die naheliegende Annahme, daß es sich bei dieser Umlagerung in der Tat um die Reaktionen der einfachen Nitriloxysäure handelt, die zuerst durch Depolymerisation aus den Polymeren entstehen, konnte ich mittlerweile dadurch beweisen, daß sich das einfache Benzonitriloxysäure beim Erhitzen in Xylollösung zum Teil auch in Phenylisocyanat umlagern ließ. (Nachweis als Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°.) In diesem Fall geht die Umwandlung wenig glatt vor sich, weil der größte Teil der Substanz vor Erreichung der Isomerisationstemperatur (ca. 110°) der mehr begünstigten Polymerisation zum Diphenyl-furoxan verfällt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 803 [1909]; I. u. III. siehe ebenda **40**, 1767 [1907]. und **42**, 816 [1909].

Diese Reaktion tritt bei den Tri-Nitriloxiden deshalb nicht in Erscheinung, weil hier die Bedingungen des spontanen Zerfalls in einfache Moleküle auch die der Isomerisation sind.

Die gefundenen Beziehungen der Nitriloxyside zu den Isocyanäureestern veranlaßten mich, an die Möglichkeit zu denken, jene könnten bei zwei wichtigen Bildungsreaktionen der Isocyanate als intermediäre Produkte auftreten, nämlich bei den Reaktionen von Hofmann und Curtius:



Die experimentelle Prüfung dieser Vermutung ergab indessen, daß bei den beiden Reaktionen die Nitriloxyside nicht berührt werden. Es gelang in keiner Weise, weder mit fixem Alkali, Carbonat, Acetat, noch mit Ammoniak oder Magnesia, aus dem ersten Produkt der Einwirkung von Hypobromit auf Benzamid, dem Benzoyl-bromamid, durch Abspaltung von Bromwasserstoff Benzonitriloxysid zu erhalten. Ebenso wenig trat dieser Körper bei der Stickstoffspaltung des Benzazids auf. Auch wurde durch wäßrig-alkoholische oder -ätherische Salzsäure im Verlauf dieser Spaltung keine Spur Hydroxylamin gebildet, wie dies bei der Bildung von Benzonitriloxysid zu erwarten gewesen wäre. Übereinstimmend mit diesen Mißerfolgen zeigt Benzonitriloxysid, wie anfangs erwähnt, auch keineswegs die Leichtigkeit der Isomerisation zu Isocyanat, wie man sie bei seiner Beteiligung an den beiden Reaktionen hätte antreffen müssen. Einmal liegt die Umwandlungstemperatur um ca. 30° höher, als die für die Azidspaltung notwendige, und dann erwies es sich gegen Alkalien — die bei der Hofmannschen Reaktion die Umwandlung der Bromamide veranlassen — als vollkommen beständig. Anilin konnte in diesem Falle auch nicht spurenweise gefunden werden.

Auf Grund dieser Versuche, die schon zu Beginn des vergangenen Semesters, also lange vor dem Erscheinen einer Abhandlung von G. Schröter über den gleichen Gegenstand<sup>1)</sup> angestellt worden sind, komme ich ebenso wie der genannte Autor zu dem Schluß, daß die Nitriloxyside in keinem kausalen Zusammenhang mit den Reaktionen von Hofmann und von Curtius stehen, daß diese vielmehr höchst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2336 [1909].

wahrscheinlich im Sinne von J. Stieglitz zu deuten sind, derart, daß als erstes Produkt ein nicht existenzfähiger Komplex  $R.C(O).N<$  auftritt, in dem durch intramolekulare Wanderung normale Bindungsverhältnisse sich herstellen.

**606. J. Novák: Über die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Acetylen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 23. Oktober 1909.)

Das durch Erhitzen von metallischem Magnesium in einer Acetylen-Atmosphäre von M. Berthelot<sup>2)</sup> dargestellte Reaktionsprodukt, sowie auch die von H. Moissan<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Magnesium im Acetylenstrome erhaltene Körper sollen nach den Angaben beider Autoren ein durch elementaren Kohlenstoff verunreinigtes Magnesiumcarbid enthalten, das durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt wird. Eine genaue Analyse der erhaltenen Reaktionsprodukte und ihrer Zersetzungsgase wurde nicht ausgeführt. Das Acetylen haben die Autoren nur durch seine Brennbarkeit mit rußender Flamme für genügend identifiziert gehalten.

Ich habe unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie Moissan metallisches Magnesium im Acetylenstrome erhitzt und konnte dabei konstatieren, daß das entstandene Reaktionsprodukt durch Zersetzung mit Wasser nicht nur Acetylen, sondern auch Allylen liefert. Beide Alkine wurden von einander getrennt und durch ihre Derivate identifiziert.

Zur Erhitzung des metallischen Magnesiums wurde ein Natronglasrohr von 20—25 mm innerem Durchmesser und ca. 80 cm Länge verwendet, welches in einer Schicht von ca. 7 mm mit pulvrigem Magnesium gefüllt, in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen eingesetzt wurde. Das zu sämtlichen Arbeiten verwendete Acetylen wurde aus gewöhnlichem Calciumcarbid durch Zersetzung mit gesättigter Kochsalzlösung dargestellt. Von Schwefelwasserstoff habe ich es durch Waschen mit Bleiacetatlösung, von Ammoniak und Phosphorwasserstoff durch Waschen mit 10-prozentiger Quecksilberchloridlösung in 10-prozentiger Salzsäure befreit. Der Gasstrom wurde so reguliert, daß man die Blasenzahl in einer der Waschflaschen gerade nicht

<sup>1)</sup> Siehe auch Rozprawy české akademie **15**, 3, 1906.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **139**, 161 [1866]. <sup>3)</sup> Compt. rend. **126**, 302 [1898].