

Mitteilungen.

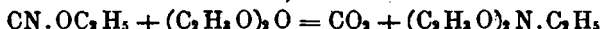
383. Karl Brunner:

Eine neue Darstellungsweise von sekundären Säureamiden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 27. Juli 1914.)

Die von A. Wurtz¹⁾ im Jahre 1854 nachgewiesene Bildung von Äthyl-diacetamid durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180—200°, wobei sich die Reaktion:



vollzieht, führt bei Ersatz von Äthylisocyanat durch Kaliumcyanat mit guter Ausbeute zu Diacetamid.

Zur Bildung von Diacetamid aus Kaliumcyanat und Essigsäureanhydrid ist das Erhitzen auf so hohe Temperatur und daher auch das Bombenrohr entbehrlich. Die Reaktion tritt schon bei Zimmertemperatur ein. Es ist sogar zweckmäßig, das Essigsäureanhydrid mit Benzol oder Äther zu verdünnen.

Zur Vollendung der Reaktion sind dann bei Zimmertemperatur allerdings mehrere Tage, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber nur mehrere Stunden erforderlich.

Ebenso läßt sich der von A. W. v. Hofmann²⁾ erkannte Vorgang der Einwirkung von Essigsäure auf Senföle, der, wie Percy Kay³⁾ nachwies, bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid nach folgender Gleichung:



vor sich geht, auch auf Rhodankalium anwenden.

Ich habe vorerst die Einwirkung von Säureanhydriden auf Kaliumcyanat untersucht, die auf Schwefelcyanalkalium hingegen nicht weiter verfolgt, da sie weniger glatt verläuft und schwieriger zu reinen Produkten führt.

Das Studium der Einwirkung von Säureanhydriden auf Kaliumcyanat erforderte zunächst reines Kaliumcyanat. Dies ist schwer zu beschaffen. Käufliches Kaliumcyanat enthält immer etwas Kaliumcarbonat und riecht namentlich beim Verreiben nach Ammoniak. Ein für diesen Zweck hinreichend brauchbares Kaliumcyanat erhielt ich durch Reinigen des käuflichen Salzes nach dem Verfahren von Hugo Erdmann⁴⁾ und Aufbewahren des so gereinigten Salzes über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator.

Die Versuche, welche zur Aufklärung der Reaktion dienen sollten, stellte ich mit Essigsäureanhydrid an, das frisch destilliert und dann

¹⁾ Liebig und Kopp, J. 1854, 566.

²⁾ B. 3, 770 [1870].

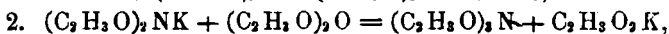
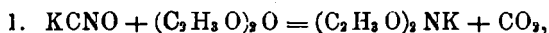
³⁾ B. 28, 2851 [1893].

⁴⁾ B. 26, 2438 [1893].

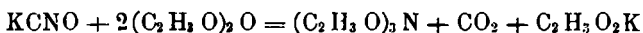
mit dem gleichen Gewicht Benzol oder mit durch Kaliumcarbonat getrocknetem Äther verdünnt worden war.

Durch die Wägung des wie oben angegeben gereinigten Kaliumcyanates, des Essigsäureanhydrides, des bei der Reaktion entweichenden Kohlendioxydes durch die Absorption in gewogenen Natronkalk-Röhren, endlich des durch Extraktion mit warmem Benzol gewonnenen Reaktionsproduktes und Salzurückstandes, welche beide nach dem Vertreiben des Benzols im luftverdünnten Raum bei 70° und nachherigem Liegen im Vakuumexsiccator neben Paraffin bis zur Gewichtskonstanz zur Wägung kamen, wurde erkannt, daß bei der Anwendung gleich molekularer Mengen von Kaliumcyanat und Anhydrid stets eine erhebliche Menge von Kaliumcyanat unangegriffen blieb, selbst wenn dieses Salz, wie es O. Billeter¹⁾ für die Darstellung von Acyl-isocyanat aus Silbercyanat empfiehlt, portionenweise eingetragen wurde, daß hingegen bei der Anwendung von der doppelt-molekularen Menge an Anhydrid nach 10-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei öfterem Schütteln des mit dem Rückflußkühler verbundenen Kolbens das Kaliumcyanat nahezu vollständig zersetzt wurde.

Legt man der Reaktion folgende Reaktionsstufen:



zugrunde, deren Endresultat durch die Gleichung



gegeben ist, so stimmen die durch Wägung und qualitative Proben ermittelten Resultate ziemlich mit der Theorie überein.

So betrug z. B. die Kohlendioxydmenge 86–87% der berechneten, der Benzolrückstand 78–79% der für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}$ berechneten Menge. Der extrahierte Salzurückstand reagierte schwach sauer, löste sich bis auf einen geringen braunen Rückstand in Wasser leicht auf und ließ noch Spuren von unzersetztem Kaliumcyanat²⁾ erkennen. Die Lösung des Salzurückstandes gab mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung, die nach Zugabe von wenig Salzsäure schwarz-violett wurde, dann mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge eine rote Färbung, die nach dem Übersättigen mit Essigsäure intensiver wurde, endlich ließ sich im Destillat der mit Natronlauge übersättigten Lösung des Salzurückstandes eine geringe Menge Aceton durch die Jodoformreaktion und durch die Fällung mit *p*-Nitrophenylhydrazin, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Weingeist bei 146° schmolz, sicher nachweisen. Diese Erscheinungen weisen auf eine Nebenreaktion hin, durch die unter Bildung von

¹⁾ B. 36, 3215 [1903].

²⁾ Die Anwesenheit von Kaliumcyanat konnte am sichersten durch die allmähliche Abscheidung von Hydrazodicarbonamid auf Zusatz von Semicarbazid-hydrochlorid erkannt werden.

Acetessigsäure-ähnlichen Produkten, die aber wegen ihrer geringen Menge und leichten Zersetzlichkeit nicht gefaßt werden konnten, der Austritt von Wasser erklärlich wird.

Das in der obigen Gleichung angezeigte Reaktionsprodukt der Formel $(C_2H_3O)_2N$ ist keineswegs Triacetamid, sondern hat nur dieselbe empirische Formel.

Es zerfällt schon bei der Aufarbeitung und zum großen Teil schon gleich nach dem Entstehen durch die Einwirkung von Wasser, das durch eine Nebenreaktion frei wird oder auch aus der Luft hinzutritt, in Essigsäure und Diacetamid.

Nur bei einigen Versuchen konnte ich durch sofortige Destillation im Vakuum dieses Produkt rein erhalten. Es destilliert bei 11 mm Druck zwischen $86-90^\circ$, erstarrt bei Winterkälte zu farblosen rechteckigen Blättchen, die zwischen $+7-8^\circ$ schmelzen.

15.680 mg Sbst.: 28.99 mg CO_2 , 8.84 mg H_2O . — 7.95 mg Sbst. (nach Abzug von 2% des Volumens): 0.727 ccm N (19° , 709 mm) über 50-prozentiger Kalilauge nach Pregl. — 6.779 mg Sbst. einer folgenden Darstellung (nach Abzug von 2% des Volumens): 0.636 ccm N (20° , 709 mm) über 50-prozentiger Kalilauge nach Pregl.

$(C_2H_3O)_2N$. Ber. C 50.32, H 6.34, N 9.79.

Gef. » 50.43, » 6.31, » 9.97, 10.19.

Dieses Produkt löst sich schwer in Petroleumäther, leicht in Äther, gibt mit Wasser zunächst ölige Tropfen, die allmählich in Lösung gehen. Es ist im Vakuum schon bei Zimmertemperatur merkbar flüchtig, wird aber an feuchter Luft offenbar durch Wasseraufnahme schwerer.

Versucht man, das Produkt bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, so entwickeln sich allerdings saure Dämpfe, es tritt aber trotz des im Vakuum verhältnismäßig niederen Siedepunktes selbst bei einer Badtemperatur von 190° noch kein Destillat auf. Die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit färbt sich braun und liefert endlich bei Steigerung der Temperatur unter Zurücklassung von verkohlter Substanz farblos übergehende Tropfen, die alsbald erstarren und als Diacetamid erkannt wurden.

Dieser Übergang des Produktes in Diacetamid vollzieht sich beim Liegen an der Luft schon bei Zimmertemperatur. Läßt man einige Tropfen des bei Zimmertemperatur flüssigen Produkts auf einem Uhrglas einen Tag über an der Luft liegen, so bleiben Krystalle zurück, die bei 74° schmelzen.

Um in dieser Hinsicht das Verhalten des Produktes genauer zu verfolgen, ließ ich 0.4882 g der Substanz, von welcher zu obigen Analysen Proben entnommen worden waren, zunächst im offenen Wägegläschen im Schrank stehen. Die Substanz verlor täglich durchschnittlich 5 mg an Ge-

wicht. Nach acht Tagen stellte ich das Wägglas mit der Substanz unter eine Glasglocke neben eine Schale, die Wasser enthält. Es trat eine Gewichtsvermehrung ein, die nach 6 Tagen den Höhepunkt erreichte und 0.198 g betrug. Hierauf stellte ich das Wäggläschen in einen Vakuumexsiccator, der neben konzentrierter Schwefelsäure Natronkalk enthielt. Nach 14 Stunden war eine Gewichtsabnahme von 0.175 g eingetreten, zugleich hatte sich die Substanz in einen zähflüssigen Krystallbrei verwandelt, der endlich nach acht-tägigem Stehen im Vakuum ganz erstarrt war und dann innerhalb mehrerer Stunden nur mehr um einige Zehntelmilligramme an Gewicht abnahm. Diese Krystalle schmolzen dann bei 74°, reagierten neutral und hatten die Zusammensetzung des Diacetamids.

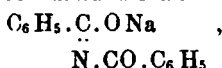
6.107 mg Subst. (nach Abzug von 2% des Volumens): 0.755 ccm N (17.5°, 712 mm) nach Pregl.

$(C_7H_7O)_2NH$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.64.

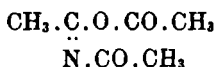
Die Substanz von der Zusammensetzung des Triacetamids hat sich also schon bei Zimmertemperatur unter dem Einfluß der Feuchtigkeit in Essigsäure, die im Vakuum von Natronkalk aufgenommen wurde und in Diacetamid, das zurückblieb, gespalten.

Da nun Triacetamid, welches H. Wichelhaus¹⁾ durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf mindestens 200° erbielt, bei 78—79° schmilzt und das von J. N. Rakshit²⁾ durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol suspendiertes Natrium-diacetamid gewonnene Produkt der Zusammensetzung des Triacetamids auch den Schmelzpunkt von 77° zeigte, so muß das hier vorliegende Produkt von gleicher empirischer Formel, das aber schon bei 7—8° schmilzt, eine andre Konstitution haben.

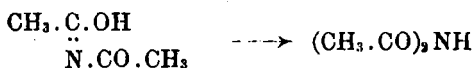
Wenn für Natrium-dibenzamid die Formel:



von der sich Imidoäther ableiten, in Betracht gezogen wird³⁾, so könnte hier der Essigester der tautomeren Form des Diacetamids:



vorliegen, der durch Hydrolyse³⁾ zunächst in Essigsäure und in die tautomere Form des Diacetamids:



zerfällt, die sich dann in die stabile Form umwandelt. Die hier beschriebene Verbindung von der empirischen Formel $(C_7H_7O)_2N$ hat

¹⁾ B. 3, 848 [1870].

²⁾ Soc. 103, 1561 [1913].

³⁾ Vergl. A. W. Titherley und L. Stubbs, Soc. 105, 299 [1914] die Hydrolyse von gemischten sekundären Amiden.

schon W. Hentschel¹⁾ durch Erwärmen von Diacetamid-natrium mit einer Lösung von Essigsäureanhydrid in Benzol oder Äther erhalten. Hentschel destillierte die Lösung dieses Reaktionsgemisches im luftverdünnten Raum und erhielt beim Fraktionieren eine unter 14 mm Druck bei 93—94° siedende Substanz, die in der Kälte erstarrte und bei Zimmertemperatur wieder schmolz, während Diacetamid im Rückstand blieb. Der Stickstoffgehalt der von Hentschel erhaltenen Substanz stimmte mit dem für Triacetamid berechneten überein.

Zum Vergleiche habe ich nach Hentschels Angaben das Diacetamid-natrium durch Auflösen von metallischem Natrium in einer Lösung von Diacetamid in Benzol hergestellt, wozu vielstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich war. Das dabei unlöslich abgeschiedene Natriumsalz zeigte nach mehrmaligem Waschen mit warmem Benzol den Natriumgehalt von Diacetamid-natrium.

0.27985 g über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Sbst. gaben nach dem Abdampfen mit HCl und schwachem Glühen 0.1378 g NaCl.

(C₂H₃O)₂NNa. Ber. Na 18.70. Gef. Na 19.30.

Das Natriumsalz wurde mit Essigsäureanhydrid, das mit Benzol zu gleichen Teilen verdünnt war, acht Stunden hindurch auf dem Wasserbade digeriert und die warm filtrierte Lösung endlich unter vermindertem Druck destilliert. Nachdem Benzol und Essigsäureanhydrid übergegangen war, destillierte dann unter 13 mm Druck bei 90—91° das gesuchte Produkt und endlich bei um 24° höherer Temperatur Diacetamid über. Als Rückstand blieb neben etwas Diacetamid eine geringe Menge einer braunen in Wasser zum Teil löslichen Substanz.

Berücksichtigt man, daß aus Diacetamid-natrium und Essigsäureanhydrid dasselbe Produkt von der Zusammensetzung (C₂H₃O)₂N entsteht, wie beim Digerieren von Kaliumcyanat mit Essigsäureanhydrid, daß ferner dieses Produkt leicht in Diacetamid übergeht, so erscheint die durch obige Gleichungen (1 und 2) gegebene Auffassung, daß sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Kaliumcyanat zunächst Diacetamid-kalium bildet, gerechtfertigt. Gerade die Bildung des Diacetamid-Alkalisalzes scheint den Vorgang der Diacetamid-Bildung zu ermöglichen. Es lag nämlich nahe, durch die Einwirkung von freier Cyansäure auf Essigsäureanhydrid direkt zu Diacetamid zu gelangen. Als ich aber in ähnlicher Art, wie L. Gattermann und A. Rossolymo²⁾ zur Darstellung von Säureamiden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen getrocknete Cyanursäure durch Erhitzen in Cyansäuredämpfe verwandelte und diese auf mit Benzol verdünntes Essigsäureanhydrid, sei es in der Kälte oder in

¹⁾ B. 23, 2401 [1890].

²⁾ B. 23, 1190 [1890].

der Wärme, einwirken ließ, konnte ich Diacetamid auch nicht in Spuren erhalten.

Für das durch die voranstehenden Erfahrungen gegebene Verfahren zur Darstellung von Diacetamid verwendete ich später käufliches Kaliumcyanat. Das käufliche Produkt gibt zwar wegen der geringeren Reinheit eine geringere Ausbeute, es sind jedoch die Verluste beim Reinigen des käuflichen Salzes nach dem Verfahren Erdmanns so erheblich, daß man aus einer bestimmten Quantität des käuflichen Salzes mehr Diacetamid erhält, als aus dem von derselben Menge des käuflichen Salzes hergestellten reinen Kaliumcyanat.

Darstellung von Diacetamid. 10 g fein zerriebenes käufliches Kaliumcyanat, das mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure gelegen war, wird in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben von 250 ccm Inhalt mit einer Mischung von 28 g Essigsäureanhydrid und 28 g mit Kaliumcarbonat getrocknetem Äther 8—10 Stdn. hindurch unter oftmaligem Bewegen des Kolbens auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht mit dem Kühler verbunden stehen gelassen. Am nächsten Tage wird nach abermaligem Anwärmen des Wasserbades die ätherische Lösung warm durch ein Filter gegossen und der im Kolben zurückgebliebene Salzurückstand wiederholt mit Äther unter Erwärmen extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nach und nach in einen Fraktionierkolben, der mit einem Kühler verbunden ist, gebracht und durch Erwärmen im Wasserbade vom Äther möglichst befreit. Der Rückstand wird dann in demselben Kolben, der mit einem andren Fraktionierkolben als Vorlage mit der Luftpumpe verbunden wird, im Paraffinölbade unter Evakuieren so allmählich auf ca. 90° gebracht, daß der Inhalt des Kolbens nicht überläuft. Dann wird die Vorlage durch einen ähnlichen Fraktionierkolben ersetzt, um den Vorlauf, der aus dem im Überschusse angewendeten Essigsäureanhydrid besteht, zu beseitigen, und durch Steigern der Badtemperatur auf 140—160° das Diacetamid unter wiederholtem Anwärmen der seitlichen Röhre des Fraktionierkolbens im Vakuum abdestilliert. Es geht bei 13 mm Druck bei 112—113° über. Seine Menge beträgt 7—8 g, während der Berechnung nach aus 10 g 100-prozentigem Kaliumcyanat 12.5 g Diacetamid entstehen sollten. Im Fraktionierkolben bleibt ein brauner ca. 1 g betragender Rückstand, der identisch mit dem Rückstande zu sein scheint, welchen das vorher erwähnte Produkt von der Zusammensetzung des Triacetamides bei der Destillation gibt.

Das durch die Vakuumdestillation erhaltene Diacetamid riecht noch nach Essigsäure, wird aber vollkommen rein erhalten, wenn man es nach dem Erwärmen in einen größeren Kolben einfließen läßt und dort unter Anwendung eines Kühlers in möglichst wenig Äther unter Erwärmen löst, die ätherische Lösung konzentriert und stark abkühlt. Nach dem Abfließenlassen des Äthers werden die Krystalle auf der Saugplatte gesammelt und mehrmals mit kaltem Petroleumäther gewaschen. Die Menge des gereinigten Produktes beträgt 6—6.5 g, es

schmilzt nach kurzem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure bei 78—79°, ist geruchlos, löst sich in Wasser mit anfangs neutraler Reaktion und enthält, wie die folgenden Analysen beweisen, höchstens Spuren von primärem Acetamid.

6.14 mg Sbst.: 10.66 mg CO₂, 3.85 mg H₂O. — 7.46 mg Sbst.: 12.99 mg CO₂, 3.85 mg H₂O. — 4.87 mg Sbst.: 0.607 ccm (nach Abzug von 2 Vol.-Proz.) N (19°, 707 mm) nach Pregl.

(C₂H₅O)₂NH. Ber. C 47.50, H 6.98, N 13.86.
Gef. » 47.35, 47.49, » 7.02, 7.19, » 13.56.

0.5188 g Sbst. mit *n*-Kalilauge gekocht und das abziehende Ammoniak in vorgelegte $\frac{1}{2}$ -Salzsäure geleitet, ergab 0.0872 g NH₃.

(C₂H₅O)₂NH. Ber. NH₃ 16.85. Gef. NH₃ 16.81.

Will man bei der Darstellung des Diacetamids aus Kaliumcyanat die Vakuumdestillation umgehen, so gießt man den Rückstand der ätherischen Lösungen in eine Schale und läßt ihn so lange an der Luft stehen, bis er durch die Krystallausscheidung fast fest geworden ist, saugt ihn dann ab, wäscht mit Petroleumäther und krystallisiert das Produkt aus warmem Äther um. Dadurch wird jedoch die Ausbeute nicht erhöht und es haftet dem Produkt hartnäckig eine gelbe Färbung an.

Ebenso wie mit Kaliumcyanat liefert Essigsäureanhydrid auch mit Rhodankalium Diacetamid.

So erhielt ich aus 5 g Schwefelcyankalium, das vorher gepulvert und lange über Schwefelsäure im Vakuum gestanden war, mit Essigsäureanhydrid (6 g) ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels nach 3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und 10-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen braunen Krystallbrei, der nach der Extraktion mit warmem Benzol und danach ausgeführter Vakuumdestillation 1.6 g Diacetamid ergab, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei 78—79° schmolz. Ich habe vorläufig noch nicht geprüft, ob etwa unter anderen Versuchsbedingungen die Ausbeute an Diacetamid bei Verwendung von Schwefelcyankalium erhöht werden könnte.

Gelegentlich einiger qualitativer Versuche, die ich mit dem aus Essigsäureanhydrid und Kaliumcyanat hergestellten Diacetamid ausführte, erkannte ich, daß seine konzentrierte wäßrige Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat, der etwas Kaliumacetat zugesetzt war, bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht ein krystallisiertes Produkt abschied, das sich durch das Verhalten zu Lösungsmitteln durch den Schmelzpunkt und durch das Resultat der Analyse unzweifelhaft als Hydrazo-dicarbonamid erwies.

Da ich vermutete, daß etwa eine Verunreinigung des Diacetamides mit Acetyl-isocyanat zu dieser verhältnismäßig raschen Ausscheidung von Hydrazo-dicarbonamid Veranlassung gab, habe ich Parallelversuche mit Diacetamid gemacht, das ich nach der von W. Hentschel¹⁾ gegebenen Vorschrift durch

¹⁾ B. 23, 2395 [1890].

Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid herstellte. Nebenbei erkannte ich, daß die dort vorgeschriebene fraktionierte Destillation, die Reinigung des Destillates durch Lösen in Äther und Ausfällen des primären Acetamides nach Ad. Strecker¹⁾ mit Chlorwasserstoffgas, endlich die Behandlung mit Bariumcarbonat und Extraktion mit Äther so zeitraubend und verlustbringend ist, daß dieses Verfahren zur Darstellung von Diacetamid weit hinter dem oben angegebenen an Ausbeute und Zeitersparnis zurücksteht.

Mit diesem nun aus Acetamid hergestellten Diacetamid, das, wie der bei 77° beobachtete Schmelzpunkt und das Ergebnis der Analyse:

7.68 mg Stbst.: 18.46 mg CO₂, 4.63 mg H₂O nach Pregl.

(C₂H₃O)₂NH. Ber. C 47.50, H 6.98.

Gef. » 47.80, » 6.75,

bewies, hinlänglich rein war, erhielt ich nun mit Semicarbazid-chlorhydrat unter denselben Versuchsbedingungen ebenso wie mit dem Diacetamid aus Kaliumcyanat in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur nach ca. 6 Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbade in kürzerer Zeit, eine reichliche Ausscheidung von Hydrazo-dicarbonamid.

Da primäres Acetamid mit dem Semicarbazidsalz in wäßriger Lösung erst nach Wochen eine nur unbedeutende, kaum reichlichere Ausscheidung von Hydrazo-dicarbonamid gibt als das Semicarbazidsalz für sich allein, so kann dieses Verhalten zur Unterscheidung von primärem und sekundärem Säureamid dienen. Die von Hydrazo-dicarbonamid abfiltrierte Flüssigkeit habe ich einer gründlichen Untersuchung unterworfen und dabei erkannt, daß die Bildung von Hydrazo-dicarbonamid mit der eines Triazol-Derivates im Zusammenhang steht.

Die näheren Angaben über diese Untersuchung und Reaktion werde ich im Zusammenhang mit den Resultaten der Einwirkung von Semicarbazid und von Hydrazin auf noch andere sekundäre Säureamide an anderer Stelle demnächst mitteilen.

Um festzustellen, ob die Bildung von sekundären Säureamiden aus Kaliumcyanat und Säureanhydriden oder aus Kaliumrhodanid und diesen Anhydriden eine allgemeine Reaktion ist, habe ich von meinen Schülern das Verhalten des Propionsäure-, Buttersäure- und Isobuttersäure-anhydrides prüfen lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zwar noch nicht abgeschlossen, lassen aber jetzt schon erkennen, daß aus Kaliumcyanat auch mit diesen Säureanhydriden sekundäre Amide in guter Ausbeute erhalten werden.

Hingegen verläuft die Bildung von sekundärem Amid bei der Einwirkung von Benzoesäure-anhydrid auf Kaliumcyanat nicht so glatt.

¹⁾ A. 103, 327 [1857].

Vor allem wirkt Benzoessäureanhydrid auf Kaliumcyanat sowohl beim Erwärmen der trocknen Mischung als auch beim Erwärmen der mit Benzol vermengten Mischung sehr träge ein. Die Bestimmung der beim Erwärmen dieser Mischungen abgegebenen Kohlendioxyd-Menge ließ schon erkennen, daß selbst nach 20-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ungefähr nur ca. der siebente Teil des Kohlendioxydes austritt, das sich bei der Bildung von sekundärem Amid aus Benzoessäureanhydrid und Kaliumcyanat der Berechnung nach abspalten sollte.

So gaben z. B. 10 g Benzoessäureanhydrid mit 10 g Benzol und 8 g Kaliumcyanat, das in zwei getrennten Portionen zugefügt wurde, nach 20-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur 0.6 g Kohlendioxyd ab. Beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Benzol blieb neben Kaliumbenzoat viel unverändertes Kaliumcyanat zurück. Die Lösung ließ nach dem vollständigen Abdestillieren des Benzols unter vermindertem Druck einen von Krystallen durchsetzten Rückstand, der nach Benzonitril roch. Er wurde nach dem Erkalten zur Entfernung von Benzonitril und Benzoessäureanhydrid mit Äther mehrmals gewaschen. Den von Äther nicht gelösten Teil habe ich zunächst mit 50-prozentigem Alkohol gekocht. Hierbei blieb ein erheblicher Teil ungelöst. Das Filtrat schied beim Erkalten lange Krystallnadeln aus, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist konstant bei 147—148° blieb.

3.586 mg Sbst. (nach Abzug von 2 Vol.-Proz.): 0.212 ccm N (18.5°, 717 mm) nach Pregl.

$(C_6H_5CO)_2NH$. Ber. N 6.23. Gef. N 6.49.

Die Menge des so erhaltenen Dibenzamides betrug 0.58 g. Der in verdünntem Alkohol selbst beim Kochen ungelöst gebliebene Teil wurde durch Kochen mit 96-prozentigem Weingeist gelöst. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten dünne, seidenglänzende Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 207—208° lag. Vor der Analyse wurde diese Substanz, da sie, unmittelbar der Analyse unterworfen, einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt ergab, mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Weingeist gewaschen.

6.389 mg Sbst. (nach Abzug von 2 Vol.-Proz.): 0.252 ccm N (19°, 709 mm) nach Pregl.

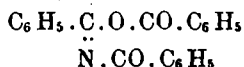
Das Verhalten zu Lösungsmitteln, der Schmelzpunkt¹⁾ und das Ergebnis der Analyse beweisen, daß hier Tribenzamid vorlag, ich erhielt davon 0.51 g.

Die Einwirkung von Benzoessäureanhydrid auf Kaliumcyanat lieferte neben wenig Benzonitril ungefähr gleiche Mengen von Di- und Tribenzamid.

Legt man die eingangs für die Bildung von Diacetamid gegebenen Reaktionsgleichungen (1 und 2) auch diesem Vorgange zugrunde, so

¹⁾ C. Blacher, B. 28, 435 [1895].

muß, um das Auftreten von Tribenzamid zu erklären, angenommen werden, daß sich die hier hypothetische Verbindung der Konstitution:



zum Teil in Tribenzamid umlagert, zum Teil durch Hydrolyse in Benzoessäure und Dibenzamid spaltet. Die geringe Menge des gleichzeitig entstandenen Benzonnitrils könnte durch die Zersetzung von Dibenzamid begreiflich werden, welche, wie F. Krafft¹⁾ nachwies, beim Destillieren selbst im luftverdünnten Raume vollständig nach der Gleichung:



verläuft.

384. K. Dziewoński und O. Paschalski: Zur Kenntnis der Heptacyclene. Über Biacenaphthyl (Dinaphthylen-butan), einen neuen Kohlenwasserstoff.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 21. September 1914.)

In unserer letzten Abhandlung über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens²⁾ wurde bereits erwähnt, daß die beiden bei dieser Reaktion entstehenden Heptacyclene sich durch Bildung ihrer charakteristischen Pikrinsäure-Verbindungen von einander und vom Acenaphthylen chemisch unterscheiden lassen. Um das Studium dieser interessanten *cis-trans*-isomeren Kohlenwasserstoffe weiter zu verfolgen, haben wir nun auch ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brom und Salpetersäure, wie auch bei der Reduktion eingehend untersucht.

I. Einwirkung von Brom.

Brom wirkt auf beide Heptacyclene substituierend. Da bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff keine einheitlichen Monobromderivate erhalten werden konnten, stellten wir Versuche mit 2 Mol. Brom an; es gelang uns bei diesen Bedingungen die Umwandlung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in je zwei verschiedene Dibrom-Substitutionsprodukte zu erzielen. Wir erhielten im ganzen vier isomere Dibromide der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2$, von denen die niedriger schmelzenden Derivate der einzelnen Heptacyclene sich durch

¹⁾ B. 23, 2391 [1890].

²⁾ B. 46, 1986 [1913].