

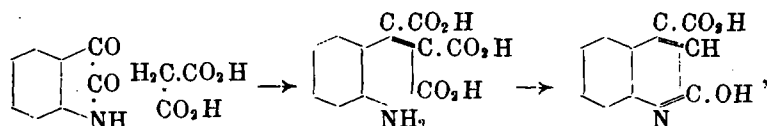
## 405. W. Borsche und W. Sander:

**Untersuchungen über Isatin und seine Derivate. II.: Isatoxim  
→ o-Cyan-phenyl-isocyanat und verwandte Reaktionen.**

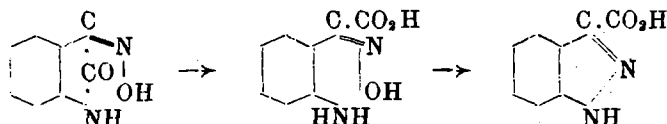
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1914.)

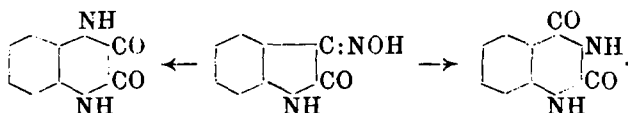
Borsche und Jacobs haben vor einigen Monaten<sup>1)</sup> gezeigt, daß sich Isatine beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig überraschend leicht aufspalten und in  $\alpha$ -Oxy-cinchoninsäuren überführen lassen:



und bei dieser Gelegenheit bereits erwähnt, daß alle ihre Bemühungen, auf ähnlichem Wege Isatoxim durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Indazol- $\gamma$ -carbonsäure zu verwandeln:

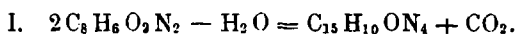


erfolglos geblieben waren. Sie versuchten deshalb, es durch Beckmannsche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid zu einem andern heterocyclischen Ringsystem, einem Chinoxalin oder Chinazolin, zu isomerisieren:



Dabei trat aber nicht die erwartete einfache Atomverschiebung ein, sondern eine sehr merkwürdige Ringsprengung. Es ergab sich nämlich Folgendes:

Wenn man das Reaktionsprodukt aus Isatoxim und Phosphorpentachlorid mit Wasser zusammenbringt, bildet sich neben andern Substanzen in der Hauptsache eine Verbindung  $C_{15}H_{10}ON_4$ , die augenscheinlich aus 2 Mol. Isatoxim,  $C_8H_6O_2N_2$ , nach folgender Gleichung I. entstanden ist:

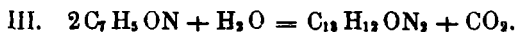


<sup>1)</sup> B. 47, 354 [1914.]

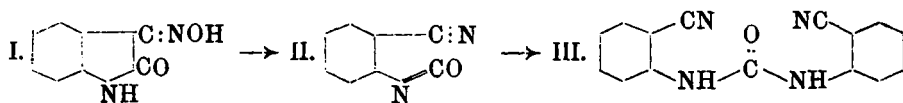
Bringt man diese auf die Form II.:



so entspricht sie vollkommen der Gleichung III., durch die die Bildung von Diphenyl-harnstoff aus Phenyl-isocyanat]und Wasser wiedergegeben wird:



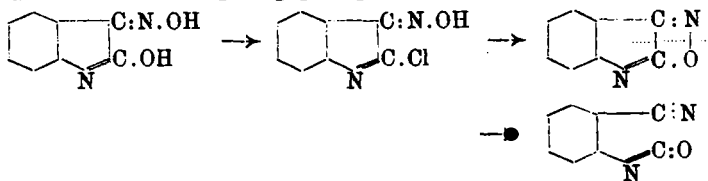
Die Vermutung lag also nahe, daß der rätselhafte Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ , nichts andres sei, als 2.2'-Dicyan-diphenyl-harnstoff (III.), der über *o*-Cyan-phenyl-isocyanat (II.) hinweg aus Isatoxim entstanden war:



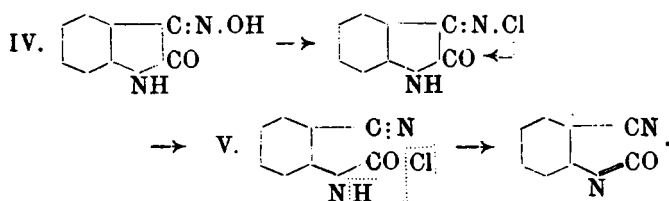
Den ersten Teil dieser Vermutung konnte bereits Hr. W. Jacobs als richtig erweisen, indem er den bis dahin unbekanntem 1.1'-Dicyan-diphenylharnstoff aus *o*-Amino-benzonitril und Phosgen aufbaute und ihn mit der Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_4$  verglich. Wir haben jetzt auch ihre zweite Hälfte bestätigen können, indem wir das Rohprodukt aus Isatoxim und Phosphorpentachlorid unter verminderem Druck destillierten. Dabei ging neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure eine farblose Flüssigkeit über, die bald erstarrte und sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Reaktionen als das gesuchte *o*-Cyan-phenyl-isocyanat erwies.

*o*-Cyan-phenyl-isocyanat entsteht unter diesen Umständen jedenfalls durch Salzsäureabspaltung aus *o*-Cyanphenyl-carbaminsäurechlorid (V.), das sich seinerseits aus Isatoxim und Phosphorpentachlorid durch »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art«<sup>1)</sup> des Isatin-chlorimids (IV.) gebildet haben muß:

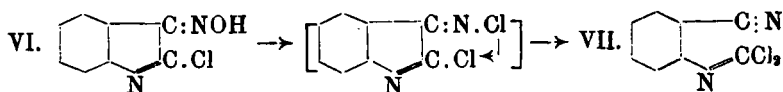
<sup>1)</sup> Werner und Piguet, B. 37, 4295 [1904]. Die Entstehung von *o*-Cyan-phenyl-isocyanat aus Isatoxim und Phosphorpentachlorid läßt sich allerdings auch ohne Umlagerung ganz gut folgendermaßen formulieren:



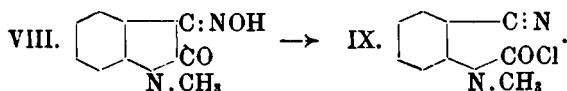
Ich halte diese Auffassung aber für wenig wahrscheinlich, weil sie auf den vorliegenden Fall beschränkt und auf andere vollkommen analoge Auf-



Sein Auftreten ist also von Interesse einmal als neues Beispiel für diese bisher nur selten beobachtete Reaktion, dann aber auch, weil es lehrt, daß Isatoxim sich mit Phosphorpentachlorid nicht etwa zunächst zum Oxim des Isatinchlorids (VI.) umsetzt. Denn dieses würde sich nicht zu *o*-Cyanphenyl-carbaminsäurechlorid, sondern zu *o*-Cyan-phenylimino-carbonylchlorid (VII.) umlagern:



Der unerwartet glatte Verlauf der Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und Isatoxim veranlaßte uns, noch einige ähnlich konstituierte Verbindungen der gleichen Behandlung zu unterwerfen, und zwar zunächst das Oxim des *N*-Methyl-isatins (VIII.). Wir hofften, daß es uns hier eher wie beim Isatoxim selbst gelingen würde, das ursprüngliche Reaktionsprodukt in unveränderter Form zu isolieren, und täuschten uns darin nicht: *N*-Methyl-isatoxim liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid in der Tat reichlich Methyl-*o*-cyanphenyl-carbaminsäurechlorid (IX.):



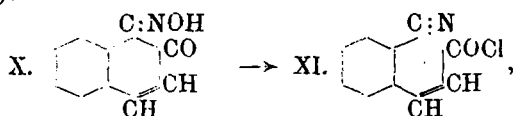
Im übrigen möchten wir heute nur noch das Verhalten des Thionaphthenchinon-monoxims, des Phenanthrenchinon-monoxims, des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols und des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols besprechen, die durch Phosphorpentachlorid alle in derselben Weise wie Isatoxim umgelagert werden. Die Produkte dieser Umlagerung fanden wir aber nur bei den beiden letzten unzersetzt

spaltungen von Oximen (z. B. die Anfspaltung von Pivalophenon-oxim zu Benzonnitril und Tertiärbutylchlorid (Schroeter, B. 44, 1204 [1911]):

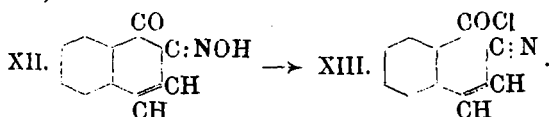
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(ONH).C(CH}_3\text{)}_3 \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{C}_6\text{H}_5\text{.CN} + \text{Cl.C(CH}_3\text{)}_3,$$

von *l*-Menthon-oxim zu Decylensäure-nitril (Wallach, A. 277, 157 [1893] u. a. m.) nicht übertragbar ist. Borsche.

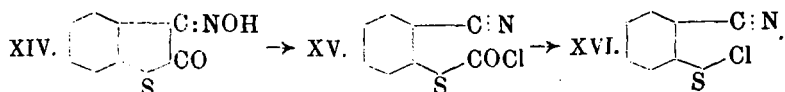
im Destillat, — *o*-Cyan-zimtsäurechlorid (XI.) beim  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol (X.):



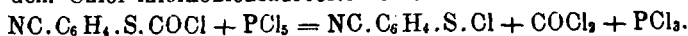
$\omega$ -Cyan-styrol-*o*-carbonsäurechlorid (XIII.) beim  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol (XII.):



Dagegen erhielten wir aus Thionaphthenchinon-monoxim (XIV.) statt des erwarteten Chlorkohlenthiolsäure-*o*-cyanphenylesters (XV.) eine Substanz, die aus diesem durch Kohlenoxyd-Verlust hervorgegangen zu sein und zu den vor kurzem von Zincke entdeckten Arylschwefelchloriden zu gehören scheint, *o*-Cyanphenyl-schwefelchlorid\* (XVI.):

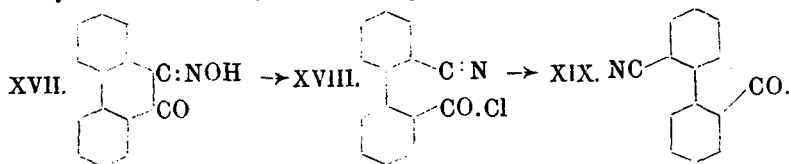


Es ist ein zähflüssiges Öl, das im rohen Zustande mit Anilin eine Kleinigkeit Carbanilid liefert, also noch einen Teil des abgespaltenen  $>\text{CO}$  als  $\text{COCl}_2$  gelöst enthält und danach nach folgender Gleichung aus dem Chlor-thiolkohlenensäureester entstanden sein dürfte:



Eingehendere Versuche darüber haben wir leider wegen Materialmangels vorläufig nicht anstellen können.

Das Umlagerungsprodukt aus Phenanthren-chinon-monoxim (XVII.) endlich, *o*-Cyandiphenyl-*o'*-carbonsäurechlorid (XVIII.) hatte — jedenfalls unter der katalytischen Einwirkung der gleichzeitig anwesenden Phosphorverbindungen — schon im Entstehen Salzsäure abgespalten und war in das bereits bekannte, aber von Graebe und Schestakow<sup>1)</sup> auf anderem Wege gewonnene 4-Cyan-fluorenon (XIX.) übergegangen:



<sup>1)</sup> A. 284, 314 [1895].

Über weitere Versuche auf dem gleichen Arbeitsfeld, die wir der politischen Verhältnisse halber am Ende des Sommerhalbjahres vorzeitig unterbrechen mußten, hoffen wir in einigen Monaten Näheres mitteilen zu können.

### Experimentelles.

#### I. *o*-Cyan-phenyl-isocyanat aus Isatoxim.

##### Isatoxim<sup>1)</sup>.

Bei der Darstellung des Isatoxims hielten wir uns an keine der verschiedenen dafür bereits vorhandenen Vorschriften. Wir kochten 15 g Isatin mit 8 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 16 g krystallisiertem Natriumacetat und 250 ccm Wasser, bis die roten Kryställchen des Ausgangsmaterials völlig verschwunden waren, ließen dann erkalten, saugten ab und krystallisierten aus 50-prozentigem Alkohol um. Das so gewonnene Präparat schmolz stets bei 216—217° unter lebhafter Zersetzung, eine aus Diacetyl-isatoxim regenerierte Probe sogar bei 221—222°, während der Schmelzpunkt des Isatoxims in der Literatur bisher immer zu ca. 200° angegeben wird, so auch unlängst von Kohn und Ostersetzer<sup>2)</sup>.

Kohn und Ostersetzer beschreiben bei dieser Gelegenheit auch das Diacetyl-isatoxim  $C_8H_4O_2N_2(CO.CH_3)_2$ . Wir hatten es schon vorher durch halbständiges Kochen von Isatoxim mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen, haben aber ihren Angaben kaum etwas hinzuzufügen. Auch wir reinigten das Rohprodukt, da es durch warmen Alkohol leicht zersetzt wird, durch Krystallisation aus Benzol und erhielten es so in hellgelben, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 175°.

0.1803 g Sbst.: 0.3876 g  $CO_2$ , 0.0659 g  $H_2O$ . — 0.2181 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ . Ber. C 58.50, H 4.09, N 11.41.

Gef. » 58.63, » 4.09, » 11.26.

Bei kurzem Erwärmen mit fünfprozentiger Schwefelsäure oder Natronlauge wird die Verbindung glatt entacetyliert zu Isatoxim, das im ersteren Falle beim Erkalten ohne weiteres, im zweiten erst auf Säurezusatz auskrystallisiert.

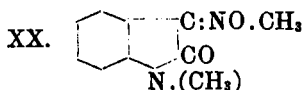
Wenn man Isatoxim in derselben Weise wie Isatin<sup>3)</sup> mit Natronlauge und Dimethylsulfat schüttelt (auf 16.2 g Isatoxim 320 ccm Wasser, 12 g Natriumhydroxyd, 26 g Dimethylsulfat), scheidet sich nach kurzer Zeit ein grünlichgelber Niederschlag aus, der aus der zwanzigfachen Menge Methylalkohol in feinen, dunkelgelben Nadeln krystallisiert und

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. W. Jacobs.

<sup>2)</sup> M. 34, 1741 [1913].

<sup>3)</sup> Borsche und Jacobs, l. c.

bei 147—148° schmilzt. Er gleicht vollkommen dem *N*-Methylisatoxim-methyläther (XX.), der aus *N*-Methylisatoxim beim

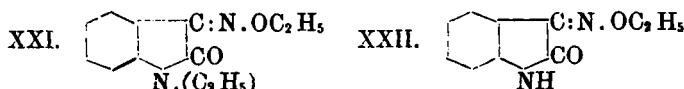


Methylieren mit Jodmethyl und Natriummethylat entsteht, aber seine Zusammensetzung stimmte trotz häufiger Wiederholung des Versuches unter abgeänderten Bedingungen nie ganz mit der Theorie:

0.1680 g Sbst.: 0.3961 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1627 g Sbst.: 0.3829 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O. — 0.1666 g Sbst.: 0.3925 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1925 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 742 mm). — 0.1830 g Sbst. (aus *N*-Methylisatoxim und Dimethylsulfat): 0.4324 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O. — 0.1647 g Sbst.: 0.3873 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 752 mm). — 0.1606 g Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .	Ber. C 63.10,	H 5.30,	N 14.77.
	Gef. • 64.30, 64.18, »	5.33, 5.29, »	14.62.
	» » 64.41, 64.44, »	5.79, 5.29, »	14.71.
	» » 64.13, 63.95, »	5.70, 5.24, »	—

Wir haben uns vergeblich bemüht, eine einleuchtende Erklärung dafür zu finden, und in dieser Hoffnung u. a. auch versucht, aus Isatoxim und Diäthylsulfat die entsprechende Diäthylverbindung (*N*-Äthylisatoximäthyläther (XXI.)) zu gewinnen. Dabei er-



hielten wir aber nur ein Mono-äthylderivat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Da Isatin selbst, wie wir durch einen besonderen Versuch mit 7.4 g feststellten, unter den angewandten Bedingungen überhaupt nicht angegriffen wird, muß es identisch sein mit dem Isatoxim-äthyläther von v. Baeyer und Comstock (XXII.)<sup>1)</sup>. Seinen Schmelzpunkt konnten wir freilich nicht über 131° treiben, während v. Baeyer und Comstock ihn zu 138° angeben:

4 g Isatoxim wurden mit 100 ccm fünfprozentiger Natronlauge und 8 g Diäthylsulfat (Kahlbaumsches Präparat) drei Stunden geschüttelt, von einer ganz geringen Menge eines zähen Harzes abfiltriert, und das klare, dunkelrote Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Sie fällte den Isatoxim-äthyläther als schnell in gelben Flocken erstarrendes Öl, das aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben Nadeln krystallisierte.

0.2010 g Sbst.: 0.4624 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2017 g Sbst.: 26.2 ccm N (22°, 751 mm).

<sup>1)</sup> B. 16, 1706 [1883].

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 63.10, H 5.30, N 14.77.  
Gef. » 62.74, » 5.23, » 14.56.

2,2'-Dicyan-*s*-diphenyl-harnstoff,  $C_{15}H_{10}ON_4$  (III),  
aus Isatoxim<sup>1)</sup>.

3 g Oxim werden mit 12 g Phosphortrichlorid übergossen und dazu vorsichtig in kleinen Portionen 4 g Phosphorpentachlorid gefügt; das Ganze wird bis zu völliger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich ein grauer, krystallinischer Niederschlag ab, der von Alkohol auch in der Siedehitze nur schwer, leichter von Eisessig aufgenommen wird. Er krystallisiert daraus in feinen, weißen Nadeln, die sich beim Erhitzen von etwa 150° an gelb färben, oberhalb 220° zu sintern beginnen und um 250° sich völlig zersetzen; die Lage dieser Punkte ist übrigens stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

Die Verbindung erwies sich bei der Analyse als chlorfrei und der Formel eines Dicyancarbanilids entsprechend zusammengesetzt:

0.1405 g Sbst.: 0.3551 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 37.3 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{15}H_{10}ON_4$ . Ber. C 68.57, H 3.85, N 21.48.  
Gef. » 68.91, » 4.15, » 21.20.

Das Kontrollpräparat für den Konstitutionsbeweis verschafften wir uns, indem wir 4 g durch Vakuumdestillation gereinigtes *o*-Aminobenzonitril<sup>2)</sup> in 20 ccm Pyridin mit 10 ccm einer zwanzigprozentigen toluolischen Phosgenlösung zusammenbrachten und einen Tag sich selbst überließen. Dann verdünnten wir mit 100 ccm Wasser + 20 ccm Essigsäure, bliesen die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf ab und reinigten den Rückstand erst durch Auskochen mit Alkohol, dann durch Krystallisation aus Eisessig. Er setzte sich daraus in feinen, weißen Nadeln ab, die in jeder Hinsicht mit dem Präparat aus Isatoxim übereinstimmten.

*o*-Cyan-phenyl-isocyanat,  $C_8H_6ON_2$  (II)

In einem geräumigen Destillierkolben mit angeschmolzener Vorlage werden 16 g sorgfältig getrocknetes Isatoxim in 160 ccm Äther suspendiert und vorsichtig unter gutem Umschütteln mit 22 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Reaktion treibt man den Äther im Wasserbade ab und destilliert den bräunlichen, zähflüssigen Rückstand unter vermindertem Druck, indem man

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. W. Jacobs.

<sup>2)</sup> Darstellung: siehe Reißert und Grube, B. 42, 3712 [1909].

zwischen Vorlage und Pumpe ein Chlorcalciumrohr einschaltet. Er färbt sich dabei zunächst dunkel und beginnt ziemlich lebhaft zu schäumen; dann geht *o*-Cyan-phenyl-isocyanat als gelbliche, klare Flüssigkeit über, die nach wenigen Minuten erstarrt (etwa 10 g). Im Kolben bleibt nur etwas dunkelbraunes Harz zurück.

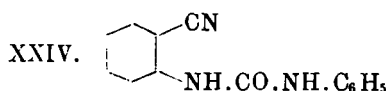
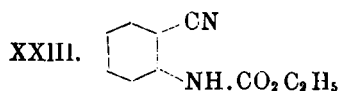
*o*-Cyan-phenyl-isocyanat löst sich ziemlich leicht in warmem Petroläther und krystallisiert daraus in langen, farblosen Nadeln, wird aber besser und bequemer durch öftere Wiederholung der Vakuumdestillation gereinigt. Beim dritten Male zeigte es Sdp. 13 mm 124° und erstarrte zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 61°.

0.2517 g Sbst.: 0.6104 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.2375 g Sbst.: 40.8 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 66.62, H 2.80, N 19.45.

Gef. » 66.14, » 2.67, » 19.14.

Die Verbindung greift die Schleimhäute ähnlich, wenn auch infolge ihrer geringeren Flüchtigkeit weniger heftig an, wie das einfache Phenylisocyanat und vereinigt sich ebenso leicht wie dieses mit Alkoholen zu Urethanen, mit primären und sekundären Aminen zu substituierten Harnstoffen. Dargestellt haben wir von diesen bisher *o*-Cyan-phenyl-carbaminsäureäthylester (XXIII.) und *o*-Cyan-carbanilid (XXIV.)



*o*-Cyan-phenyl-carbaminsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XXIII.).

3 g *o*-Cyan-phenyl-isocyanat wurden in 24 ccm Benzol gelöst und mit 2 ccm wasserfreiem Alkohol versetzt. Am nächsten Morgen hatte sich etwa die Hälfte des Urethans in prachtvollen, wasserhellen Prismen abgeschieden. Sie wurden mit dem Rest, der beim Verdunsten des Benzols zurückblieb, zusammen aus Alkohol umkrystallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmp. 107° erhalten.

0.2627 g Sbst.: 0.6090 g CO<sub>2</sub>, 0.1304 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.12, H 5.31.

Gef. » 63.23, » 5.56.

*o*-Cyan-carbanilid, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub> (XXIV.).

Wenn man 2 g Anilin mit der berechneten Menge (3 g) Isocyanat in 24 ccm Benzol zusammenbringt, tritt spontane Erwärmung und lebhaftere Reaktion ein. Ihr Produkt scheidet sich als weißes Krystallpulver ab, das sich leicht in heißem Alkohol löst und sich in weißen, bei 163° schmelzenden Nadeln daraus wieder absetzt.



0.1556 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 70.85, H 4.68.  
 Gef. » 71.23, » 5.01.

## II. *o*-Cyanphenyl-methyl-carbaminsäurechlorid aus *N*-Methyl-isatoxim.

*N*-Methyl-isatoxim, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VIII.<sup>1)</sup>).

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche gewannen wir aus *N*-Methyl-isatin unter denselben Bedingungen wie Isatoxim aus Isatin. Es erweichte in rohem Zustande von 180° an und war um 190° vollkommen zersetzt. Nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildete es gelbe Nadeln vom Schmp. 196—198°.

Zur Darstellung des vorhin erwähnten *N*-Methyl-isatoxim-methyläthers (XX.) wurden 3.5 g davon mit 0.5 g Natrium in 35 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 g Jodmethyl bis zu neutraler Reaktion gekocht. Dann wurde der Methylalkohol zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand vorsichtig mit Wasser verdünnt und sich selbst überlassen. Er erstarrte beim Erkalten zu einem orangefelben Brei, einem Gemisch von *N*-Methyl-isatoxim und seinem Methyläther, die durch Krystallisation aus heißem Methylalkohol leicht zu trennen waren. Ersteres blieb dabei in Lösung, während der Methyläther in orangefelben, feinen Nadeln vom Schmp. 147—148° wieder herauskam.

0.2066 g Sbst.: 0.4760 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.1588 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.1106 g Sbst.: 14.1 ccm N (14°, 742 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.10, H 5.30, N 14.77.  
 Gef. » 62.98, 62.81, » 5.31, 5.27, » 14.57.

*o*-Cyanphenyl-methyl-carbaminsäurechlorid, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl (XI.).

8.8 g *N*-Methyl-isatoxim wurden in 120 ccm gut getrocknetem Äther mit 11 g PCl<sub>5</sub> umgesetzt und weiter verfahren wie bei der Darstellung des *o*-Cyan-phenylisocyanats. Bei der Destillation ging ein dickflüssiges, bräunliches Öl über, das beim Abkühlen nur z. T. fest wurde. Das Flüssige wurde abgegossen und in trockenem Benzol mit einem Überschuß von Anilin zusammengebracht. Unter lebhafter Reaktion fiel ein Gemisch von salzsaurem Anilin und *o*-Cyan-methyl-carbanilid



aus. Beide wurden durch verdünnte Salzsäure getrennt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Er krystallisierte daraus in farblosen, bei 186° schmelzenden Nadeln.

<sup>1)</sup> Siehe dazu auch Kohn und Ostersetzer, l. c.

0.1676 g Sbst.: 0.4406 g CO<sub>2</sub>. — 0.1330 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 71.66, H 5.23.  
 Gef. » 71.70, 72.00, » 5.46.

Der kristallisierte Anteil des Destillates kochte bei nochmaliger Destillation unter 15 mm um 180° und erstarrte in der Vorlage sofort zu einer weißen, bei 60° schmelzenden Masse von *o*-Cyanphenylmethyl-carbaminsäurechlorid:

0.2246 g Sbst.: 0.4524 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.1386 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 733 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 55.53, H 3.65, N 14.41.  
 Gef. » 54.94, » 3.72, » 14.24.

### III. *o*-Cyan-phenyl-schwefelchlorid, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NSCl (XVI.) aus Thionaphthenchinon-β-oxim.

Thionaphthenchinon-β-oxim gewannen wir aus Thionaphthenchinon durch kurzes Erwärmen mit Hydroxylamin-ohlorhydrat<sup>1)</sup>, das Chinon durch Spaltung seines *p*-Dimethylamino-2-anils mit verdünnter Salzsäure<sup>2)</sup>. Für eine Probe von letzterem sind wir der Firma Kalle & Co. in Biebrich zu wärmstem Dank verpflichtet.

3.6 g Oxim wurden in der wiederholt beschriebenen Weise mit 4.2 g Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht und das gesamte Reaktionsprodukt, ein braunes Öl, das nicht kristallisieren wollte, in Benzol mit überschüssigem Anilin versetzt. Erst nach einiger Zeit schied sich ein nicht sehr beträchtlicher Niederschlag ab, der aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln kristallisierte, bei 236° schmolz und sich bei der Analyse als Carbanilid erwies:

0.1450 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.55, H 5.70.  
 Gef. » 73.47, » 6.20.

Aus den benzolischen Mutterlaugen davon konnten wir keine einigermaßen reine Substanz mehr herausarbeiten.

Wir wiederholten deshalb den Versuch noch einmal mit der gleichen Menge Oxim, dem Rest unseres Ausgangsmaterials. Die Ausbeute an rohem Reaktionsprodukt erlaubte nur noch eine Wiederholung der Destillation, bei der es unter 16 mm bei 145—150° als dunkelgelbe, zähe Flüssigkeit überging. Sie wurde mit folgenden Ergebnissen analysiert:

<sup>1)</sup> Siehe Bezdrík, Friedländer und Königer, B. 41, 236 [1908].

<sup>2)</sup> Siehe Pummerer, B. 43, 1373 [1910].

0.1826 g Sbst.: 0.3338 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 0.2818 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 746 mm). — 0.2478 g Sbst.: 0.2002 g AgCl, 0.3110 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NSCl. Ber. C 49.53, H 2.38, N 8.26, S 18.91, Cl 20.91.  
Gef. » 49.86, » 2.79, » 7.81, » 17.24, » 20.10.

#### IV. *o*-Cyan-zimtsäurechlorid C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ONCl (XI.) aus $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol gibt im Gegensatz zu dem isomeren  $\beta$ -Naphthochinon-oxim bei der Aufspaltung mit Phosphorpentachlorid, die wir unter den üblichen Bedingungen durchführten, nur eine äußerst unbefriedigende Ausbeute an kristallisiertem Säurechlorid (etwa 1 g aus 17.3 g mehrfach umkristallisiertem Ausgangsmaterial; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bleibt als braunes, nicht destillierbares Harz im Kolben zurück). Eine Probe des Destillates wurde in Benzol gelöst und durch Petroläther wieder gefällt; es bildete danach gelbliche Nadeln vom Schmp. 91°. Die Reinigung der Hauptmenge auf diesem Wege erwies sich aber als so verlustreich, daß wir es vorzogen, sie einige Tage mit Wasser sich selbst zu überlassen und die entstandene *o*-Cyan-zimtsäure nach einmaligem Umfällen aus verdünnter Sodalösung zu analysieren; sie schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 253°.

0.1975 g Sbst.: 0.5019 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.32, H 4.08.

Gef. » 69.31, » 4.21.

#### V. $\omega$ -Cyan-styrol-*o*-carbonsäurechlorid C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ONCl (XIII.) aus $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol.

8.6 g  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol lieferten uns bei der Umlagerung mit 10.5 g Phosphorpentachlorid ungefähr 4 g Säurechlorid. Es wurde für die Analyse nochmals überdestilliert. (Sdp.<sub>15 mm</sub> 165°) und dann aus Benzol + Petroläther umkristallisiert, aus denen es sich in weißen Nadelchen vom Schmp. 83° abschied.

0.2370 g Sbst.: 0.5421 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ONCl. Ber. C 62.66, H 3.17.

Gef. » 62.37, » 3.34.

#### VI. 4-Cyan-fluorenon C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>ON (XIX.) aus Phenanthrenchinon-monoxim.

Ogleich Phenanthrenchinon-monoxim und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur kaum und auch bei der Siedetemperatur des Äthers nur langsam auf einander einwirken, fanden wir es doch

der besseren Durchmischung wegen vorteilhafter, die Reaktion zwischen ihnen in ätherischer Suspension einzuleiten (auf 11 g Oxim und 10.5 g Phosphorpentachlorid 35—40 ccm). Erst nach dem Abdestillieren des Äthers wird sie allmählich lebhafter. Man entfernt dann das Wasserbad, mäßigt sie nötigenfalls durch Wasserkühlung und beginnt erst zu destillieren, wenn sie völlig vorüber ist. Dabei geht eine intensiv gelb gefärbte Substanz von sehr hohem Siedepunkt über, die im Kühlrohr und der Vorlage sofort wieder fest wird. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in schönen gelben Nadeln, schmilzt bei 240° und erweist sich durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung als 4-Cyanfluorenon:

0.2101 g Sbst.: 0.6324 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1846 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 753 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 81.95, H 3.43, N 6.83.

Gef. » 82.09, » 3.84, » 6.88.

#### 406. Otto Diels und Fritz Löflund: Bemerkung zu der Arbeit von Johannes Müller: Über Tetraacetyl-schleimsäurechlorid und seine Verwendung zur Synthese des Inosits.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1914.)

Wir haben vor kurzem<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß das Chlorid der Tetraacetyl-schleimsäure — dessen Gewinnung und Eigenschaften bereits vor etwa 7—8 Jahren in einer unter Leitung von O. Diels ausgeführten Dissertation des Hrn. Ernst Jacoby<sup>2)</sup> ausführlich beschrieben sind — ohne Schwierigkeit in das Hydrazid, Azid und andre charakteristische Verbindungen verwandelt werden kann. In derselben Mitteilung sprachen wir die Absicht aus, diese neuen und reaktionsfähigen Schleimsäure-Abkömmlinge nach verschiedenen Richtungen zu studieren und für Synthesen zu verwerten.

Im Ferienhefte der Berichte teilt nun Hr. Johannes Müller<sup>3)</sup> mit, daß auch er zum Zwecke einer Inosit-Synthese das Tetraacetyl-schleimsäurechlorid dargestellt hat und begründet das Recht auf weitere Bearbeitung dieser Verbindung mit der Feststellung, daß er das Chlorid seit 4 Jahren in Händen habe.

<sup>1)</sup> B. 47, 2351 [1914].

<sup>2)</sup> Berlin 1907.

<sup>3)</sup> B. 47, 2655 [1914].