

flüssige Säure, die unter geringer Wasser-Abspaltung bei 146—150°/0.05 mm siedet, ziemlich zähe ist und die reine β -Cyclocitryliden-essigsäure darstellt.

0.0332 g Sbst.: 0.0904 g CO₂, 0.0266 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.26, H 8.97.

Die Umsetzung zum Säurechlorid und Anilid erfolgte wie in der α -Reihe. Das Anilid krystallisierte auch hier nicht, ließ sich aber um 220°/0.05 mm als zähes, etwas bräunliches Öl überdestillieren.

0.0295 g Sbst.: 1.45 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₈H₂₃ON. Ber. N 5.20. Gef. N 5.62.

Verfährt man bezüglich der Imidchloridbildung und Reduktion wie in der α -Reihe, so erhält man den β -Cyclocitryliden-acetaldehyd als bei der gleichen Temperatur wie das α -Isomere siedendes Öl, das aber noch eine kleine Verunreinigung aufwies, die in Anbetracht der geringen Menge an Aldehyd nicht zu entfernen war.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 79.98, H 9.70.

Auch die Dichte (d_4^{17} 0.9980), die um 3 bis 4 Einheiten in der zweiten Dezimale zu hoch war, wies auf eine kleine Beimengung hin. Wir haben einstweilen, da uns mehr Ausgangssubstanz nicht zur Verfügung stand, auf die Herausarbeitung des völlig reinen β -Cyclocitryliden-acetaldehyds verzichten müssen, konnten es aber um so leichteren Herzens tun, als wir schon mit unserem nicht völlig einheitlichen Präparat die auf den Geruch bezügliche Frage klar beantworten konnten: die Maiglöckchennuance unseres früheren, so intensiv riechenden Präparates aus der offenen Reihe trat hier, ebenso wie beim α -Cyclocitryliden-acetaldehyd, auch nicht andeutungsweise auf, so daß auch die Identität dieses früheren Präparates mit dem Aldehyd der cyclischen β -Reihe ausgeschlossen erscheint.

182. R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz: Über das Carbonylcyanid (I. Mittel.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów, Polen.]

(Eingegangen am 10. April 1937.)

Seiner Zusammensetzung nach gehört das bis jetzt unbekannte Carbonylcyanid oder Kohlenstoff-oxycyanid CO(CN)₂ zu den einfachsten organischen Verbindungen. Es wurde oft die Frage aufgeworfen, ob dieser in vielen Beziehungen interessante Körper sich in seinem Verhalten den Carbonylhalogeniden COCl₂ und COBr₂ anschließen oder vielmehr einem wahren Nitril der Mesoxalsäure entsprechen würde.

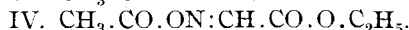
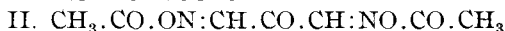
Über Versuche, Carbonylcyanid auf verschiedenen Wegen zu gewinnen, berichteten D. Berthelot und H. Gaudechon¹⁾ sowie O. Diels, H. Gärtner und R. Knaack²⁾; diese Bestrebungen waren jedoch von keinem Erfolg begleitet. Die erstgenannten Autoren behaupteten zwar, durch photochemische Vereinigung von Cyan und Kohlenoxyd ein polymeres Carbonylcyanid erhalten

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1766, 1990 [1913].

²⁾ B. **55**, 3439 [1922].

zu haben, soweit man aber nach der Versuchs-Beschreibung urteilen kann, handelte es sich um chemisch undefinierte Reaktionsprodukte von fraglicher Einheitlichkeit.

Es gelang uns jetzt, das Carbonylcyanid auf verhältnismäßig einfache Weise aus Diisonitroso-aceton darzustellen. Die Synthese beruht im Prinzip auf dem bekannten Verfahren zur Umwandlung von Aldoximen in Nitrile. Diisonitroso-aceton (I) wird zunächst mit Essigsäure-anhydrid in das bei 81° schmelzende Diacetyl-Derivat (II) übergeführt. Wird diese Verbindung auf 100—110° erhitzt, was zweckmäßig im Vakuum einer Wasserstrahl-Pumpe geschieht, so erfolgt die Abspaltung von einem Mol. Essigsäure, und es entsteht das Acetoximino-acetylcyanid (III), eine krystallinische, leicht sublimierende und im Vakuum unzersetzt destillierende Substanz, die bei 90° schmilzt und durch die lockere Bindung ihres Cyanrestes ausgezeichnet ist.



Mit Alkohol reagiert das Cyanid III leicht unter Bildung von Acetoximino-essigsäure-äthylester (IV), dessen Struktur durch Synthese aus dem bekannten Oximino-essigester bestätigt wurde. Von Wasser wird das Cyanid, im Gegensatz zu Diisonitroso-aceton und dem Diacetyl-Derivat II, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Augenblicken vollständig hydrolysiert, wobei Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden.

Von den Umwandlungen des Acetoximino-acetylcyanids ist aber diejenige am wichtigsten, die eine Wiederholung seiner Bildungs-Reaktion bedeutet. Die Verbindung zerfällt nämlich beim Erhitzen in Essigsäure und Carbonylcyanid. Die thermische Spaltung findet bei etwa 160° statt und verläuft am besten, wenn sie im luftverdünnten Raum ausgeführt wird; wegen der Flüchtigkeit des Ausgangs-Produktes ist man aber gezwungen, unter mittleren Drucken zu arbeiten.

Das Carbonylcyanid bildet eine klare, bewegliche Flüssigkeit, die unter 740 mm scharf bei 65.5° (korr.) siedet und bei 20° das spezif. Gewicht 1.124 besitzt. Wir haben es nie ganz farblos erhalten; selbst die reinsten, über Natrium destillierten Proben wiesen einen schwachen grüngelben Reflex auf. In der Äther-Kohlensäure-Mischung erstarrt Carbonylcyanid zu einer harten Krystallmasse, die zwischen —36° und —35° (im Innern gemessen) scharf schmilzt.

Es ist von Interesse, festzustellen, daß die Siedepunkte von Carbonylcyanid und Carbonylbromid praktisch zusammenfallen. Wie die untenstehende Tabelle zeigt, kann die Siedepunkts-Differenz analog gebauter Cyan- und Brom-Verbindungen je nach der Art des Radikals positiv oder negativ werden.

CH ₂ Cl ₂	42°	CH ₃ .COCl	51°	COCl ₂	8°	C ₆ H ₅ .COCl	199°
CH ₂ Br ₂	98°	CH ₂ .COBr	76°	COBr ₂	65°	C ₆ H ₅ .COBr	219°
CH ₂ (CN) ₂	220°	CH ₃ .CO.CN	93°	CO(CN) ₂	65.5°	C ₆ H ₅ .CO.CN	207°

Carbonylcyanid brennt mit heller, purpurvioletter, blau gesäumter Flamme. Sein Geruch ist betäubend und erinnert an Blausäure; er kann

jedoch davon leicht unterschieden werden. In Berührung mit der Haut erzeugen die Dämpfe ein deutliches Wärmegefühl.

Die Elementar-Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichts bestätigen die angenommene monomere Formel $\text{CO}(\text{CN})_2$.

Die refraktometrische Untersuchung des Carbonylcyanids ergab den Brechungs-Index n_D^{20} 1.3919, woraus sich für die Mol.-Refraktion der Wert von 16.93 berechnet.

In seinen bisher untersuchten chemischen Eigenschaften erweist sich das Carbonylcyanid als eine den Carbonylhalogeniden weitgehend analoge und zudem noch reaktionsfähigere Verbindung. Mit kaltem Wasser reagiert es augenblicklich und mit explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung von Cyanwasserstoff und Kohlensäure. Diese äußerst charakteristische und leicht ausführbare Reaktion hat uns im Anfang der Untersuchung sehr dazu verholfen, den richtigen Gang der Synthese zu ermitteln. Bei begrenztem Wasser-Zutritt, z. B. in Gestalt der Luft-Feuchtigkeit, beobachtet man das Auftreten eines Zwischenproduktes der Hydrolyse, das wahrscheinlich aus freier Cyan-ameisensäure, $\text{CN} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, besteht. Läßt man nämlich Carbonylcyanid auf dem Uhrglas frei verdampfen, so entsteht an der Verdampfungsstelle ein weißer krystallinischer Beschlag, der aber unter Gas-Entbindung bald verschwindet.

Mit kaltem Alkohol reagiert Carbonylcyanid unter starker Erwärmung, und es wird, wie beim Phosgen, zunächst nur ein Cyanrest ausgetauscht und der bekannte Cyan-ameisensäure-ester gebildet.

Trotz seiner besonderen Reaktionsfähigkeit ist das Carbonylcyanid in reinem Zustand eine durchaus haltbare Verbindung. Es zeigt keine Neigung zur Polymerisation und bleibt bei Ausschluß von Feuchtigkeit in Gefäßen aus widerstandsfähigem Glas wochenlang unverändert. Es kann sogar ohne erhebliche Verluste über Natrium destilliert werden; längeres Kochen damit bewirkt allerdings allmähliche Verharzung.

Mit dem weiteren Studium des Carbonylcyanids und seiner Reaktionsweisen sind wir zur Zeit beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Diacetyl-diisonitroso-aceton (II).

90 g Diisonitroso-aceton wurden mit 238 g Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade bis zur Auflösung erhitzt und die weinrote Lösung im Vakuum-Exsiccator zur Trockne verdampft. Die verbliebene Krystallmasse wurde im Soxhlet mit einer Mischung gleicher Raumteile Äther und Petroläther (Sdp. 30—40°) ausgezogen und das auskrystallisierte hellgelbe Diacetyl-Derivat durch nachfolgende Extraktion mit absol. Äther gereinigt, wobei es sich in nahezu farblosen glänzenden Würfeln ausschied. Ausb. 102.2 g (65.8% d. Th.).

0.1896 g Sbst.: 0.2915 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 19.8 ccm N (23.5°, 735 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 41.99, H 4.03, N 14.00.

Gef. „ 41.93, „ 4.09, „ 14.12.

Diacetyl-diisonitroso-aceton sintert von 75—77° ab und schmilzt bei 80—81°. Es reizt zum Niesen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; in der Wärme tritt bald Zersetzung ein. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, sehr wenig in Ligroin.

Acetoximino-acetylcyanid (III).

37.5 g Diacetyl-diisonitroso-aceton wurden in einem Säbelkolben bei 12 mm im Metallbade erhitzt. Bei etwa 110° Badtemperatur trat Zerfall ein, der sich durch heftiges Aufsieden und vorübergehende Druck-Steigerung bis auf 20 mm kundgab. Zuletzt begann das Reaktionsprodukt zu sublimieren und setzte sich im oberen Teile des Kolbens fest. Man vertrieb die Essigsäure aus dem Säbel durch leichtes Erwärmen, steigerte die Temperatur des Bades auf 130—140° und destillierte das in der nunmehr eisgekühlten Vorlage festwerdende Cyanid bei 110—120°/12 mm über. Das auf dem Tonteller abgepreßte Produkt wog 21.6 g. Zur Reinigung wurde die Substanz noch einmal destilliert und war dann analysenrein. Ausb. 20.1 g (76% d. Th.). Blendend weiße Krystalle.

0.1772 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 23.8 ccm N (26°, 735 mm).

C₅H₄O₃N₂. Ber. C 42.86, H 2.87, N 20.00.
Gef. „ 42.82, „ 3.12, „ 19.85.

Acetoximino-acetylcyanid siedet bei 110°/9 mm und schmilzt unscharf gegen 90°. Krystallisiert aus Äther in dünnen, vielseitigen Blättchen. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform. In Wasser ist das Cyanid als solches nicht löslich, es reagiert aber schnell mit kaltem Wasser unter Erwärmung, wobei eine klare Lösung entsteht, in der bald Kohlendioxyd-Blasen aufzusteigen beginnen. In der Lösung ist Cyanwasserstoff und Essigsäure nachweisbar, beim Abdampfen im Exsiccator hinterbleibt kein Rückstand.

Das Cyanid ist durch großes Krystallisations- und Sublimations-Vermögen ausgezeichnet. Bei längerem Aufbewahren tritt allmählich Zersetzung ein, doch können altgewordene Präparate leicht durch Destillation gereinigt werden.

Acetoximino-essigsäure-äthylester (IV).

a) Aus Acetoximino-acetylcyanid: 9.0 g Cyanid wurden mit 20 ccm absol. Alkohol übergossen und der Kolben umgeschwenkt. Nach 1 Min. trat unter deutlichem HCN-Geruch Lösung ein, und die Temperatur stieg von 17° auf 40°. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde im Vak. zunächst Alkohol verjagt und dann unter 10 mm eine Fraktion vom Sdp. 117—119° gesammelt. Ausb. 8.7 g (85% d. Th.). Zur Analyse wurde nochmals destilliert. Farbloses Öl von schwachem, aromatischem Geruch, Sdp.₈ 113°. Erstarrt nicht in der Kältemischung.

0.2797 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.1434 g H₂O. — 0.3440 g Sbst.: 27.5 ccm N (21°, 740 mm).

C₆H₈O₄N. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.81.
Gef. „ 45.29, „ 5.70, „ 8.95.

d_4^{20} 1.1490, n_D^{20} 1.4507, MR ber. 36.01, gef. 37.24³⁾.

b) Aus Oximino-essigsäure-äthylester: Nach der Angabe von L. Bouveault und A. Wahl⁴⁾ wird der Oximino-essigester durch die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid direkt zum Cyan-ameisensäure-ester dehydratisiert. Wir fanden aber, daß es doch möglich ist, unter bestimmten

³⁾ Die Atomrefractionen sind Landolt-Börnstein, Band II, S. 985, und Band Ib, S. 527, entnommen worden.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 675 [1904], und zwar S. 678.

Arbeits-Bedingungen das primär entstehende Acetyl-Derivat IV zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden 5 g des nach Bouveault und Wahl (l. c.) dargestellten Oximino-esters (Sdp.₉ 104—107°, Schmp. 34°) mit 5 g Essigsäureanhydrid vermischt, wobei der Ester teilweise gelöst wurde unter gleichzeitiger Temperatur-Erniedrigung von 16° auf 1°. Wurde nun die Mischung auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt, so trat eine Reaktion ein, die durch weitere spontane Erwärmung bemerkbar wurde. Man erhitzte noch 20 Min. auf 90° und destillierte im Vak., wobei 5.2 g (82% d. Th.) einer Fraktion vom Sdp.₈ 111—113.5° gesammelt wurden. Zuletzt wurde aus dem Widmer-Kolben rektifiziert. Farbloses Öl von gleichem Aussehen und Geruch wie das unter a) beschriebene. n_D^{20} 1.4484.

0.3207 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 742 mm).

$C_6H_9O_4N$. Ber. N 8.81. Gef. N 9.10.

Darstellung des Carbonylcyanids.

127 g Acetoximino-acetylcyanid wurden im Claisen-Kolben bei 210—220 mm auf 160—180° Innen-Temperatur erhitzt und die übergehenden Dämpfe in einer Vorlage aufgefangen, die mit Eis-Kochsalz-Mischung gut gekühlt war. Das Carbonylcyanid, Essigsäure und etwas mitgerissenes Cyanid enthaltende Destillat (97 g) wurde mehrere Male fraktioniert, zunächst bei 130 mm, zuletzt bei Atmosphärendruck, bis eine einheitliche, restlos zwischen 65.0—65.5° übergehende Fraktion erhalten wurde. Ausb. 32 g, d. h. 44% d. Th.

0.3974 g Sbst.: 0.6553 g CO_2 , 0.0021 g H_2O . — 0.0927 g Sbst.: 29.3 ccm N (20.5° 735 mm).

$CO(CN)_2$. Ber. C 45.00, H 0.00, N 35.00.

Gef. „ 44.97, „ 0.07, „ 35.23.

d_4^{20} 1.124, n_D^{20} 1.3919, MR gef. 16.93.

Bei der Molekulargewichts-Bestimmung nach Victor Meyer wurde das Innenrohr sorgfältig getrocknet und vor dem Eudiometer ein P_2O_5 -Rohr eingeschaltet.

0.0888 g Sbst. ergaben nach dem Vergasen 29.4 ccm Luft (18.5°, 722 mm, über Wasser abgelesen).

$CO(CN)_2$. Mol.-Gew. ber. 80.0, gef. 77.7.

Die Substanz wird zweckmäßig in Gefäßen aus Jenaer oder gleichwertigem Glas mit eingeschliffenem Stopfen im Exsiccator mit P_2O_5 -Füllung aufbewahrt, wobei sie sich erst nach längerer Zeit braungelb färbt. Bei gewöhnlichem Glas tritt diese Färbung viel schneller und stärker auf, doch ist auch hier die Zersetzung quantitativ unbedeutend.

Einwirkung von Alkohol auf Carbonylcyanid.

1.3 g Carbonylcyanid wurden zu 3 ccm absol. Alkohol unter sorgfältiger Kühlung in Kältemischung langsam zugetropft. Die Reaktion verlief heftig, und die Temperatur stieg zeitweise von —5° auf 30°. Es wurde in Wasser eingegossen, ausgeäthert, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verjagt. Bei nachfolgender Destillation ging bei 113—115°/740 mm ein farbloses, scharf und zugleich aromatisch riechendes Öl über. n_D^{20} 1.3817. (Literatur-Angabe für Cyan-ameisensäure-äthylester: Sdp. 115—116°, n_D^{20} 1.3821.) Ausb. fast quantitativ.

0.2315 g Sbst.: 28.0 ccm N (17.5°, 743 mm).

$CN.CO_2.C_2H_5$. Ber. N 14.14. Gef. N 13.90.