

369. Roman Malachowski und Helena Pisarska: Über das Carbonylcyanid (II. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 8. September 1938.)

In einer I. Mitteilung über das Carbonylcyanid¹⁾ haben R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz die Darstellung dieser Verbindung aus Diisonitroso-aceton beschrieben. Nach diesem Verfahren wird Diacetyl-diisonitroso-aceton einem zweistufigen thermischen Zerfall unterworfen, wobei unter jeweiliger Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure in erster Phase das Acetyloximino-acetylcyanid und aus diesem Carbonylcyanid gebildet wird.

Es war nun interessant, zu prüfen, in welchem Umfange das Gelingen dieser Synthese von der Natur des eingeführten Acylrestes abhängig ist. Wir untersuchten daher das Verhalten des Dipropionylderivates des Diisonitroso-acetons. Es zeigte sich, daß die thermische Spaltung auch hier zur Bildung von Carbonylcyanid Anlaß gibt, wobei als Zwischenstufe Propionylloximino-acetylcyanid auftritt. In präparativer Beziehung bietet der Weg über Propionylderivate keinen besonderen Vorteil, da sowohl die Arbeitsbedingungen als auch die Ausbeuten bei diesem Verfahren ungefähr dieselben sind wie bei der ursprünglichen Methode.

Die früher angegebene Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Acetoximino-acetylcyanid kann, wie L. Jurkiewicz gefunden hat, bedeutend vereinfacht werden, indem man von der Isolierung des Diacetylderivates Abstand nimmt und das Acetylierungsgemisch weiter verarbeitet. Man vermeidet auf diese Weise das zeitraubende Abdampfen und Extrahieren und gewinnt das Cyanid in viel kürzerer Zeit mit ganz befriedigender Ausbeute.

Beschreibung der Versuche.

Dipropionyl-diisonitroso-aceton, $C_2H_5.CO.ON:CH.CO.CH:NO.CO.C_2H_5$.

47.8 g frisch bereitetes Diisonitroso-aceton wurden mit 161 g (3 Mol.) Propionsäure-anhydrid, Sdp. 160—165°, auf dem Wasserbade auf 60—65° erwärmt und die gelbrote Lösung abgekühlt, worauf sich das Dipropionylderivat in schwach grüngelben Nadeln abschied. Es wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 69.5 g (74 % d. Th.).

0.1826 g Sbst.: 0.3178 g CO_2 , 0.0884 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 18.2 ccm N (27°, 740 mm).

$C_9H_{12}O_5N_2$. Ber. C 47.35, H 5.30, N 12.28. Gef. C 47.46, H 5.41, N 12.56.

Die Verbindung schmilzt bei 84—85° und ist in Äther wenig löslich. Färbt sich beim Aufbewahren im Tageslicht an der Oberfläche stark gelb.

Propionylloximino-acetylcyanid, $C_2H_5.CO.ON:CH.CO.CN$.

56.2 g Dipropionyl-diisonitroso-aceton wurden im Säbelkolben unter 1 mm erhitzt. Bei 100—110° Badtemperatur erfolgte die Zersetzung unter Bildung von Propionsäure, die durch Erwärmen des Säbels in eine Vorlage übergetrieben wurde. Bei weiterer Steigerung der Badtemperatur bis etwa 170° destillierte ein farbloses Öl, das beim Abkühlen nur teilweise fest wurde. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt noch einmal im Vak.

¹⁾ B. 70, 1012 [1937].

destilliert und erstarrt dann vollständig zu einem weißen, trocknen Krystallkuchen. Ausb. 28.3 g (74% d. Th.).

0.2840 g Sbst.: 0.4888 g CO₂, 0.1068 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 29.8 ccm N (25°, 738 mm).

C₆H₆O₃N₂. Ber. C 46.73, H 3.92, N 18.18. Gef. C 46.93, H 4.20, N 18.06.

Propionyloximino-acetylcyanid siedet bei 115°/1 mm und schmilzt bei 43—44°. Es löst sich leicht in Äther und krystallisiert beim Abdampfen oder auf Zusatz von Ligroin in langen dünnen Nadeln. Es reagiert mit Wasser schon in der Kälte unter Bildung von Propionsäure, Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich.

Thermische Spaltung des Propionyloximino-acetylcyanids.

84.6 g Cyanid wurden im Claisen-Kolben bei 130—140 mm auf 160—180° Innentemperatur erhitzt und die übergehenden Dämpfe in zwei hintereinander geschalteten Vorlagen aufgefangen, von denen die erste mit Eis-Kochsalz-Mischung, die zweite mit CO₂ und Äther gekühlt war. Das gesamte Destillat wurde zur Reinigung bei 130 mm fraktioniert und die Fraktion Sdp. 14° bis 54° gesammelt, die zuletzt bei Atmosphärendruck 2-mal destilliert wurde. Ausb. 13.7 g (31.2% d. Th.) Carbonylcyanid vom Sdp. 63.5—65.5°.

Vereinfachte Darstellung von Acetoximino-acetylcyanid.

30.0 g frisch bereitetes Diisonitroso-aceton werden mit 84.0 g Essigsäure-anhydrid auf 70—80° bis zur Auflösung erwärmt. Die abgekühlte weinrote Lösung wird dann in einem Säbelkolben bei 10—12 mm erhitzt, wobei zunächst die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäure-anhydrid abdestillieren; bei etwa 85—90° beginnt der thermische Zerfall, der sich durch heftiges Aufsieden und vorübergehende Drucksteigerung bis auf 20 mm kundgibt. Von diesem Zeitpunkt aber darf die Badtemperatur nur ganz allmählich weiter erhöht werden (Schutzbrille!), da bei einer zu schnellen Steigerung die Reaktion zu lebhaft wird, und es sogar vorkommen kann, daß durch den rasch steigenden Innendruck der Kolben zertrümmert wird. Man achtet also darauf, daß der Druck 20 mm nicht merklich übersteigt; sollte dies aber einmal geschehen, so muß das Bad zeitweise abgestellt werden.

Bei der angegebenen Substanzmenge dauert es etwa 3 Stdn., bis die Zerfallsreaktion vollendet ist und der Druck zu sinken beginnt, wobei inzwischen die Badtemperatur auf etwa 125° ansteigt. Jetzt wird schneller erhitzt und das gebildete Cyanid in den mit Eis gekühlten Säbel übergetrieben. Die abgepreßte Krystallmasse wird noch einmal destilliert. Ausb. 20.0 g (56.1% d. Th., auf Diisonitroso-aceton berechnet). Bei Verarbeitung größerer Portionen sind die Ausbeuten etwas geringer.

Bei der Darstellung von Acetoximino-acetylcyanid ist jede Spur von Alkali oder von alkalisch reagierenden Salzen auszuschließen, da die Verbindung dadurch katalytisch zersetzt wird.