

CHRISTOPH GRUNDMANN und MARGUERITE B. FULTON

Zur Kenntnis des Cyanformaldehyds *)

Aus dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pennsylvania
(Eingegangen am 22. August 1963)

Bei Versuchen, Cyanformaldehyd herzustellen, wurden bei Raumtemperatur nur Cyanwasserstoff und Kohlenmonoxyd bzw. Ameisensäure erhalten. Dagegen konnten das Oxim und Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds, beide in *syn*- und *anti*-Form, dargestellt werden. Das Cyanformaldoxim ist extrem unbeständig gegen Basen, die den exothermen Zerfall in Dicyan und Wasser katalysieren. Das Oxim und Phenylhydrazon sowie geeignete Derivate konnten nicht zu Abkömmlingen des *s*-Triazin-trialdehyds trimerisiert werden.

Die Darstellung des noch unbekanntes Cyanformaldehyds (I) (Formylcyanid, Glyoxylsäurenitril) wurde von W. STEINKOPF¹⁾ und kürzlich von W. RUSKE und Mitarbeitern²⁾ vergeblich versucht. I oder seine Derivate interessierten uns seit einiger Zeit als Ausgangsmaterialien für *s*-Triazinaldehyde. In Übereinstimmung mit W. RUSKE fanden wir, daß Cyanformaldehyd — zumindest bei Raumtemperatur und unter Normaldruck — nicht existenzfähig ist.

Beim Versuch, I unter außergewöhnlich milden Bedingungen aus *meso*- bzw. *racem*-Weinsäuredinitril mit Perjodsäure oder Bleitetraacetat herzustellen, erhielten wir Blausäure und Ameisensäure **) in genau äquivalenten Mengen. Ebenso entstanden aus *N*-Formylimidazol³⁾ und Blausäure bei Raumtemperatur CO und HCN im Verhältnis 1:1; unterhalb von -20° bleibt die Umsetzung aus⁴⁾. In beiden Fällen tritt also sehr wahrscheinlich primär der gesuchte Cyanformaldehyd auf, zerfällt jedoch sogleich zu CO und HCN, wobei im ersten Versuch statt CO mit Wasser Ameisensäure entsteht.

Während Abkömmlinge von I mit maskierter Carbonylfunktion, wie Acetale⁵⁾ und Thioacetale⁶⁾, schon seit längerem bekannt sind, haben wir erstmals Cyanformaldoxim (IIa) und Cyanformaldehyd-phenylhydrazon (IIIa) darstellen können.

*) Vorgetragen im Chemischen Colloquium der Institute für Organische Chemie der Universitäten Heidelberg und München am 25. und 26. März 1963.

***) Beim Arbeiten mit Bleitetraacetat in wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Chloroform) wurde anstelle von Ameisensäure das entsprechende Produkt der Acetolyse erhalten, das bekannte gemischte Anhydrid der Ameisen- und Essigsäure, $\text{HCO}-\text{O}-\text{OCC}_2\text{H}_5$.

1) W. STEINKOPF und L. BOHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1633 [1907].

2) W. RUSKE und H. J. JAHNS, Z. Chem. **1**, 158 [1961]; W. RUSKE und M. KEILERT, Chem. Ber. **94**, 2695 [1961].

3) H. A. STAAB und K. WENDEL, Angew. Chem. **73**, 26 [1961]; H. A. STAAB und B. POLENSKI, Liebigs Ann. Chem. **655**, 95 [1962].

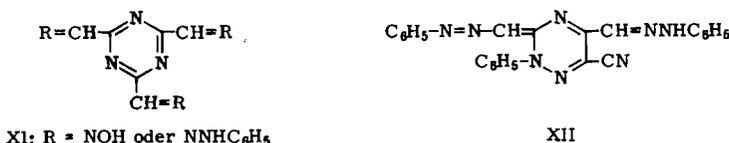
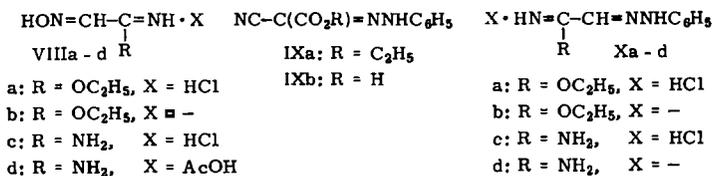
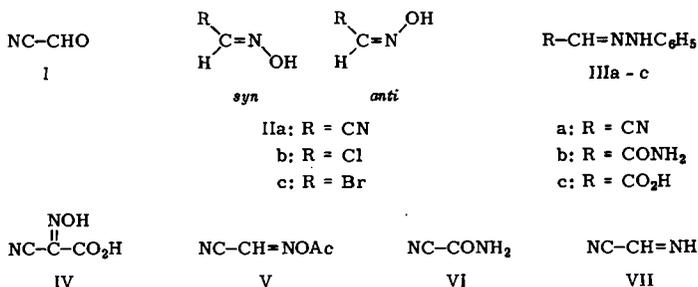
4) Die geringe Reaktionsbereitschaft des *N*-Formyl- und anderer Acylimidazole gegenüber Cyanwasserstoff läßt sich vielleicht aus der Tatsache erklären, daß — im Gegensatz zu den meisten anderen Imidazolsalzen — das als Nebenprodukt entstehende Imidazol·HCN in den verwendbaren organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und somit eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der rechten Seite nicht begünstigt ist (Privatmittel. von Prof. H. A. STAAB).

5) J. G. ERICKSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1338 [1951]; S. M. McELVAIN und R. L. CLARKE, ebenda **69**, 2661 [1947]; H. SCHEIBLER, W. BEISER, H. COBLER und A. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1507 [1934].

6) SAUL & Co. (Erf. M. SCHULER), Amer. Pat. 2.815.322, C. A. **52**, 12895a [1952]; SANDOZ LTD., Engl. Pat. 788.690, C. A. **52**, 17107h [1958].

IIa entsteht ziemlich glatt aus der bekannten Isonitrosocyanessigsäure (IV) durch thermische Decarboxylierung im Vakuum. Da IIa eine energiereiche und wenig stabile Verbindung ist, müssen die im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen genau eingehalten werden, um gefährliche Explosionen zu vermeiden. Man erhält ein Gemisch von etwa gleichen Teilen *syn*- und *anti*-IIa. Die höherschmelzende Form (Schmp. 83°) ließ sich leicht rein erhalten, das niedriger schmelzende Isomere (Schmp. 33–35°) konnten wir nur annähernd rein isolieren.

Wie bei den Chlor- und Bromverbindungen IIb, c erzeugt schon eine kurze Berührung mit den Isomeren Rotbraunfärbung der Haut, gefolgt von schmerzhaften Blasen, während längerer Kontakt zu eiternden, schwerheilenden Wunden führt.



Mit Acetanhydrid zerfällt das höher schmelzende Isomere schon bei Raumtemperatur glatt in Dicyan und Essigsäure, während das niedriger schmelzende das von H. G. SÖDERBAUM⁷⁾ beschriebene *O*-Acetyl-cyanformaldoxim (V) vom Schmp. 46° liefert. Demnach wäre das höherschmelzende IIa die *anti*- und das niedriger schmelzende die *syn*-Form. Die IR-Spektren zeigen bei beiden Formen eine scharfe Nitrilbande (2220/cm) und schließen das Vorliegen des noch unbekanntes isomeren Furasans (1.2.5-Oxidiazol) mit Sicherheit aus⁸⁾. Die sterische Zuordnung wird weiter

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 904 [1892].

⁸⁾ In der nachfolgenden Mitteilung. (Ch. GRUNDMANN, Chem. Ber. 97, 575 [1964]) wird gezeigt, daß bei einer analogen Reaktion, die das 1.2.5-Oxidiazol liefern sollte, in Wirklichkeit *anti*-IIa entsteht.

gestützt durch die kernmagnetischen Resonanzspektren⁹⁾, die in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von G. J. KARABATSOS und Mitarbb.^{9a)} an analogen *syn*- und *anti*-Isomerenpaaren stehen.

Bei Raumtemperatur zersetzen sich *anti*- und *syn*-II a langsam zu Dicyan und Wasser, während sich unterhalb von 0° im Laufe von Monaten eine vollständig verlaufende Beckmann-Umlagerung zu Cyanformamid (VI) vollzieht. Silbernitrat spaltet beim Erwärmen in schwach mineralsaurer Lösung Silbercyanid ab. Silberfulminat, das aus einem nucleophilen Angriff des Reagens resultieren sollte, konnte dabei — im Gegensatz zum Verhalten der Halogenformaldoxime¹⁰⁾ — nicht nachgewiesen werden.

Die auffälligste chemische Eigenschaft des Cyanformaldoxims ist dessen ausgeprägte Empfindlichkeit gegen Basen, die schon in Spuren bei Raumtemperatur den exothermen Zerfall in Dicyan und Wasser, der sich bei größeren Mengen bis zu explosionsartiger Heftigkeit steigern kann, katalysieren.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß TH. VÖLKER¹¹⁾ und W. RUSKE und Mitarbb.¹²⁾ bei der alkaliinduzierten Polymerisation der Blausäure das II a analoge, noch unbekannte Dimere VII als Ausgangsprodukt der Polymerisationsreaktion betrachten. Aus ihren Resultaten geht hervor, daß VII als extrem empfindlich gegen Basen angesehen werden muß; diese Annahme erscheint beim Vergleich mit II a berechtigt.

In saurem Medium ablaufenden Umsetzungen ist II a zugänglich. So läßt sich aus beiden Isomeren mit absolutem Äthanol und Chlorwasserstoff leicht Oximino-acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid (VIII a) und, bei vorsichtigem Arbeiten, daraus der freie Imidsäureester VIII b gewinnen. VIII a reagiert mit Ammoniumchlorid in Äthanol fast quantitativ zum Amidinhydrochlorid VIII c. Versuche zur Gewinnung der freien Amidinbase aus VIII c führten auch unter sehr milden Bedingungen zur Abspaltung von Ammoniak.

Ein Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds vom Schmp. 162° ist von C. BERTINI¹³⁾ in geringer Ausbeute als Nebenprodukt der alkalischen Verseifung des Phenylhydrazons des Mesoxalsäure-äthylester-nitrils (IX a) erhalten worden; jedoch konnten seine Befunde nicht reproduziert werden. Die alkalische Verseifung von IX a ist eine komplexe Reaktion, die nur unter ganz bestimmten, im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen das Mesoxalsäure-mononitril-phenylhydrazon (IX b) zu 56% liefert. Durch thermische Decarboxylierung von IX b im Vakuum erhält man ein gelbes Cyanformaldehyd-phenylhydrazon (III a) vom Schmp. 79°, das sich durch längeres Erhitzen auf 150–160° oder mit Säuren (am besten HCl) oder Alkalien (Kalilauge,

9) Wir danken Herrn Dr. B. SHAPIRO für die Aufnahme der Spektren und die Diskussion der Resultate. Über Einzelheiten wird im J. molecular Spectroscopy ausführlich berichtet werden.

9a) G. J. KARABATSOS, R. A. TAYLOR und F. M. VANE, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2626, 2627 [1963].

10) U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **280**, 310 [1893]; F. C. PALAZZO, Gazz. chim. ital. **78**, 654 [1948].

11) Angew. Chem. **69**, 728 [1957]; **72**, 379 [1960].

12) W. RUSKE und E. RUSKE, Chem. Ber. **91**, 2496 [1958]; W. RUSKE, Wiss. Z. Humboldt- Univ. Berlin, math.-naturwiss. R. **8**, 557 [1958/59]; W. RUSKE, M. BECKER und H. J. JAHNS, Z. Chem. **1**, 271 [1961].

13) Gazz. chim. ital. **31** [I], 579 [1901].

Ammoniak, Hydrazin) in ein farbloses Isomeres vom Schmp. 175–176° umlagern läßt¹⁴. Vakuumsublimation ergibt nahezu vollständig wieder das niedriger schmelzende IIIa. Da die IR-Spektren praktisch identisch sind, handelt es sich hier um die *syn*- und *anti*-Formen von IIIa. Solche stabilen Isomerenpaare sind auch bei anderen Glyoxylsäurederivaten beobachtet worden¹⁵. IIIa ist sehr beständig gegen Verseifung, alkalisch wird unter energischen Bedingungen Glyoxylsäureamid-phenylhydrazon (IIIb)¹⁶ und schließlich Glyoxylsäure-phenylhydrazon (IIIc)¹³ erhalten, während konzentrierte Säuren Cyanwasserstoff abspalten, ehe es zu einer Hydrolyse der Hydrazonbindung kommt. Chlorwasserstoff und absol. Äthanol führen IIIa glatt in Phenylhydrazono-acetimid-säure-äthylester-hydrochlorid (Xa) über, aus dem sich leicht der beständige freie Imidsäureester Xb gewinnen läßt. Ammoniumchlorid in Methanol ergibt mit Xa das entsprechende Amidinhydrochlorid Xc, aus dem sich das beständige, freie Amidin Xd glatt erhalten läßt.

Zahlreiche Versuche, aus den oben beschriebenen Cyanformaldehyd-Derivaten durch Trimerisation Derivate des *s*-Triazin-trialdehyds (XI) zu gewinnen, scheiterten. Die Nitrile, *anti*-IIa, *syn*-IIa und IIIa blieben unter den üblichen Bedingungen¹⁷) völlig unverändert. Erhitzen der Imidsäureesterhydrochloride VIIIa und Xa über den Schmelzpunkt führte in bekannter Reaktion unter Abspaltung von Äthylchlorid nur zu den entsprechenden Amidinen (Glyoxylsäureamid-oxim und IIIb). Die Cyanformaldehydabkömmlinge VIIIb und VIIIc (bzw. das entsprechende Acetat VIII d), die nach den Verfahren von F. C. SCHAEFER und Mitarbb.¹⁸) besonders zur Bildung von *s*-Triazinen geeignet sein sollten, ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nur schwarze, offenbar hochpolymere, in ihrem Verhalten der polymeren Blausäure¹¹) nicht unähnliche Produkte.

Der freie Imidsäureester Xb liefert eine tiefrote Schmelze, aus der sich eine schwerlösliche, kristallisierte purpurrote Verbindung vom Schmp. 285–286° isolieren läßt, der nach Analyse und Molekulargewicht die Bruttoformel C₂₄H₁₈N₈ (statt C₂₄H₂₁N₉ für das entspr. Triazin) zukommt, die also aus drei Moll. Xb durch Abspaltung von drei Moll. Äthanol und zusätzlich einem Mol. Ammoniak entstanden ist. Das IR-Spektrum zeigt eine CN- und NH-Gruppe, während die tiefe Farbe die Konjugation einer Benzolazogruppe mit einem ungesättigten System wahrscheinlich macht. Auf dieser Grundlage und unter Berücksichtigung des Mechanismus der Trimerisation von Imidsäureestern halten wir die Struktur XII für den wahrscheinlichsten Ausdruck. Bei der Thermolyse des freien Amidins Xd entsteht überraschenderweise nicht XII, sondern nur ein schwarzes, polymeres Produkt, analog dem aus Glyoxylsäureamid-oxim erhaltenen.

¹⁴) Seinen Eigenschaften nach ist dieses Isomere nicht mit der von BERTINI beschriebenen Verbindung identisch.

¹⁵) M. BUSCH, F. ACHTERFELDT und R. SEUFERT, J. prakt. Chem. [2] 92, 1 [1915].

¹⁶) F. RATZ, Mh. Chem. 26, 1487 [1905].

¹⁷) S. Z. B. CH. GRUNDMANN, G. WEISSE und S. SEIDE, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 [1952].

¹⁸) F. C. SCHAEFER, I. HECHENBLEIKNER, G. A. PETERS und V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. 81, 1466 [1959]; F. C. SCHAEFER und G. A. PETERS, J. org. Chemistry 26, 2778 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Weinsäuredinitril: Die Darstellung nach F. POLLAK¹⁹⁾ ist gefährlich und mühsam und liefert geringe, nicht immer reproduzierbare Ausbeuten. Besser erhält man das Dinitril, wenn man zu einer Aufschlammung von 130 g fein gepulvertem *Kaliumcyanid* in 50 ccm Wasser unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise im Verlaufe einer Stde. eine Mischung von 145 g techn. *Glyoxal*-Lösung (ca. 30-proz.) und 170 ccm konz. *Salzsäure* gibt. Man rührt weitere 45 Min. bei Raumtemperatur, filtriert von anorganischen Salzen ab und wäscht mit wenig Wasser und Äther. Das Filtrat wird 48 Stdn. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Den nach Verdampfen des Äthers i. Wasserstrahlvak. bei 30–40° verbleibenden hellbraunen, rasch kristallisierenden Sirup läßt man über Nacht bei 0° stehen und saugt dann scharf ab. Die leicht bräunlichen Kristalle werden auf Ton getrocknet. Ausb. 25–27% d. Th. *meso*-Weinsäuredinitril vom Schmp. 125–126°. Umkristallisieren aus Äther oder Essigester ist verlustreich, vorteilhafter erhält man ein ganz reines Produkt durch partielle Oxydation des Rohproduktes mit Perjodsäure. 20 g davon in 100 ccm Wasser werden mit insgesamt 3 g Perjodsäure in 1-g-Portionen in Abständen von 4 Stdn. versetzt. 24 Stdn. später wird kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Extrakt hinterläßt 18.2 g vollkommen farbloses *meso*-Weinsäuredinitril vom Schmp. 132–133° (Zers.).

Das sirupöse Filtrat des Rohkristallisats enthält im wesentlichen *racem*-Weinsäuredinitril. Durch Abfiltrieren der nach längerer Zeit bei –4° sich noch abscheidenden Kristalle, Aufnehmen des Filtrats in Äther und Entfärben mit viel Tierkohle und Kieselgur wird es als fast farbloser Sirup erhalten, der nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Während die reine *meso*-Verbindung bei Raumtemperatur unbegrenzt beständig ist, zersetzt sich das rohe *racem*-Dinitril nach mehreren Wochen langsam unter HCN-Abspaltung und Bildung brauner Harze.

Glykolspaltung: Die Reaktion mit HJO_4 verläuft bei 0° extrem langsam, bei 30–35° bequem meßbar. Durch $\frac{1}{10}$ m wäbr. Lösungen wurde im Thermostaten Stickstoff geleitet und der ausgetriebene *Cyanwasserstoff* in salpetersaurer Silbernitratlösung aufgefangen. Zum gegebenen Zeitpunkt unterbrach man die Reaktion durch schnelles Kühlen auf 0°, bestimmte in einem aliquoten Teil die restliche Perjodsäure²⁰⁾, zerstörte sie in einem anderen mit überschüss. Glykol, trieb die Ameisensäure mit Wasserdampf über und bestimmte sie titrimetrisch.

Analog wurde das Weinsäuredinitril mit *Bleitetraacetat* in Chloroform behandelt, nur daß auf die quantitat. Bestimmung der Ameisensäure verzichtet wurde. Nach Abfiltrieren des Blei(II)-acetats konnte jedoch durch fraktionierte Destillation das *Ameisensäure-essigsäureanhydrid* (Sdp.₂₀ 34–35°) isoliert und durch Vergleich der IR-Spektren mit einem Literaturpräparat²¹⁾ identifiziert werden.

meso- und *racem*-Weinsäuredinitril gaben qualitativ identische Resultate, obgleich die Spaltung der *racem*-Form etwa doppelt so schnell zu verlaufen scheint; doch können im Hinblick auf die nicht völlige Reinheit der verwendeten Präparate keine quantitativen Schlüsse gezogen werden.

Umsetzung von *N*-Formylimidazol mit Cyanwasserstoff: 4.8 g (50 mMol) *N*-Formylimidazol in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden bei –20° mit 2.7 g wasserfreiem HCN (100 mMol) versetzt. Nach 3 tägigem Stehen bei –20 bis –15° dampfte man 75 ccm des Reaktionsgemisches i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockne ein, setzte den Rückstand

*) Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat von Fisher-Johns bestimmt, die Mikroanalysen von Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn. ausgeführt.

19) Mh. Chem. 15, 469 [1894].

20) L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 683 [1928]; A. SCHWICKER, Z. analyt. Chem. 110, 161 [1937].

21) A. BÉHAL, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 128, 1461 [1899].

nach H. A. STAAB und Mitarbb.³⁾ mit *p*-Nitranilin um und erhielt 3.3 g (80%) *p*-Nitro-formanilid. Schmp. und Misch-Schmp. 193–194°. Wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, so setzte eine schwach exotherme Reaktion, verbunden mit Gelbfärbung und Gasentwicklung, ein. Die flüchtigen Bestandteile wurden erst bei 20°, schließlich bei 35° mit Stickstoff ausgetrieben und in zwei hintereinander geschalteten Absorptionsgefäßen mit salpetersaurer Silbernitratlösung (HCN) und Palladiumchlorid/Natriumacetat-Lösung (CO) aufgefangen. Äquivalente Mengen HCN und CO wurden so in etwa 75–85-proz. Ausb. erhalten.

Cyanformaldoxim (IIa): 20 g reine *Isonitrosocyanessigsäure* (IV)²²⁾ (größere Ansätze sind nicht zu empfehlen) werden in einem 100-ccm-Claisen-Kolben mit angeschliffener Säbelvorlage i. Vak. (mindestens 3 Torr) vorsichtig im Glycerinbad hinter einem Schutzschild auf etwa 130–135° erhitzt, während die Vorlage mit Eis/Kochsalz gekühlt wird. Ohne zu schmelzen decarboxyliert die Säure zunächst ruhig, und ein kristallisiertes Destillat sammelt sich in der Vorlage an. Die Säure verfärbt sich und beginnt unter Aufschäumen zu schmelzen. Die Reaktion geht schließlich in eine explosionsartige Zersetzung über, die sich regelmäßig auch auf das schon angesammelte Destillat überträgt, wobei unter plötzlicher Entwicklung großer Mengen Dicyan (das dabei teilweise in eine braune Wolke von Paracyan übergeht) die Apparatur zerstört wird. Man begegnet dem durch ständiges Senken der Badtemperatur bis auf etwa 110–115° und schnelle Entfernung des Bades dann, wenn der Rest von IV (ca. 10%) zu schmelzen anfängt. Sinkt der Druck plötzlich um mehrere Torr, so muß vorübergehend schnell mit bereitgehaltenem Eiswasser gekühlt werden. Anscheinend wird die Decarboxylierung von IV autokatalytisch durch geringe Mengen von (basischen?) Nebenprodukten begünstigt; gelangen Spuren davon in das Destillat, so erfolgt stürmische Zersetzung zu Dicyan und Wasser. Der Rückstand ist nicht, wie bisher angenommen²³⁾, Cyanursäure, sondern besteht neben unverändertem IV und etwas *Paracyan* hauptsächlich aus *Oxamid*. Bei gelungener Operation erhält man ein farbloses Destillat von *syn*- und *anti*-IIa (9.0–9.8 g, 75–80% d. Th.), das aus 20 ccm warmem Benzol umkristallisiert, ca. 5 g *anti*-IIa in dicken, glänzenden Prismen vom Schmp. 83–84° liefert²⁴⁾. Oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt nach kurzer Zeit stürmische Zersetzung zu Dicyan und Wasser. Auch bei Raumtemperatur ist *anti*-IIa höchstens einige Tage unverändert haltbar.

$C_2H_2N_2O$ (70.1) Ber. C 34.29 H 2.88 N 39.99 Gef. C 34.04 H 2.69 N 39.70

anti-IIa ist leicht löslich in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Benzol und CCl_4 , kaum löslich in Ligroin. Konz. Mineralsäuren lösen in der Kälte ohne Veränderung. Die Empfindlichkeit gegen Basen läßt sich demonstrieren, indem man ca. 0.1 g *anti*-IIa auf dem Boden eines kleinen Reagenzglases einen mit konz. Ammoniak benetzten Glasstab auf einige mm nähert. Nach einigen Sek. beginnt eine heftige Zersetzung unter Aufschäumen, wobei das gebildete Dicyan teilweise zu *Paracyan* polymerisiert, das in einer braunen Wolke ausgestoßen wird. Größere Mengen *anti*-IIa können bei versehentlichem Kontakt mit Basen regelrecht explodieren.

Die Mutterlauge von *anti*-IIa wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, von eventuell sich noch ausscheidendem *anti*-IIa abgossen und i. Vak. destilliert. *syn*-IIa Sdp.₄ 53–54°, Schmp. 33–36°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Gef. C 34.49 H 2.98 N 39.42.

²²⁾ P. TH. MULLER, Ann. chim. [7] 1, 521 [1894]. Die umkristallisierte Säure sollte, um spontane Zersetzung zu vermeiden, im Kühlschrank aufbewahrt werden!

²³⁾ L. WOLFF und P. F. GANS, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1170 [1891].

²⁴⁾ Wegen der unangenehmen physiologischen Eigenschaften von IIa empfiehlt es sich, alle Arbeiten mit Gummihandschuhen auszuführen.

O-Acetyl-cyanformaldoxim (V): 0.95 g *syn-IIa* werden mit 1.5 ccm *Acetanhydrid* übergossen und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt; dann wird die Hauptmenge der Essigsäure im Exsikkator über Natriumhydroxyd verdunstet. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wird in einem kleinen Exsikkator über konz. Schwefelsäure bei -4° aufbewahrt, bis sie vollkommen erstarrt ist. Die Kristalle werden bei -4° unter Feuchtigkeitsausschluß auf porösem Ton getrocknet. Ausb. 0.18 g farblose Blättchen vom Schmp. $45-46^{\circ}$. Misch-Schmp. mit einem Literaturpräparat⁷⁾ ohne Depression.

$C_4H_4N_2O_2$ (112.1) Ber. N 24.99 Gef. N 24.92

Umlagerung von anti- und syn-IIa in Cyanformamid (VI): Proben von *anti-* und *syn-IIa* wurden im Exsikkator 12 Monate bei 2° bis 0° (Kälteraum) aufbewahrt. Die leicht braun gefärbten Präparate schmolzen dann zwischen 50 und 62° . Man löste in der 10fachen Menge Äther und filtrierte geringe Mengen brauner, amorpher Nebenprodukte ab. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. hinterblieb farbloses kristallines *Cyanformamid (VI)*, Schmp. $58.5-60^{\circ}$, Ausb. $> 95\%$. Aus Äther/Chloroform dicke Platten vom Schmp. 60° . Misch-Schmp. mit einem Literaturpräparat²⁵⁾ ohne Depression.

$C_2H_2N_2O$ (70.1) Ber. C 34.29 H 2.88 N 39.99 Gef. C 34.08 H 3.14 N 39.81

Oximino-acetimidsäure-äthylester-hydrochlorid (VIIIa): 1.46 g *anti-Cyanformaldoxim* und 1.30 g absol. Äthanol in 30 ccm absol. Äther werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -10° mit trockenem *Chlorwasserstoff* gesättigt. Nach 3 Tagen bei 0° werden die ausgeschiedenen derben prismatischen Kristalle von *VIIIa* abfiltriert, mit absol. Äther gründlich gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 2.60 g (82% d. Th.). Schmp. $107-109^{\circ}$ (Zers.). Aus *syn-IIa* erhält man analog *VIIIa* in gleicher Ausb.

$C_4H_8N_2O_2 \cdot HCl$ (152.6) Ber. Cl 23.24 N 18.36 Gef. Cl 23.90 N 18.65

Wurden 3.00 g *VIIIa* in einem kleinen Kölbchen unter Wasserstrahlvak. 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, so hinterblieben 1.76 g (ber. 1.73 g) eines schwach rötlichen Rückstandes, der aus Essigester/Petroläther 1.48 g (86% d. Th.) *Glyoxylsäureamid-oxim*¹⁶⁾ in dünnen Nadeln vom Schmp. 141° (Zers.) lieferte.

$C_2H_4N_2O_2$ (88.1) Ber. C 27.27 H 4.58 N 31.81 Gef. C 27.29 H 4.58 N 31.67

Oximino-acetimidsäure-äthylester (VIIIb): 2.36 g *VIIIa* werden unter Eiskühlung in einem Scheidetrichter mit 15 ccm Äther und 15 ccm *2n Natriumcarbonat*-Lösung bis zur Lösung durchgeschüttelt. Die Ätherschicht wird abgetrennt, die wäßr. Phase noch 2 mal mit je 15 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge werden an der Pumpe bei Raumtemperatur eingedampft, wobei ein rasch vollständig kristallisierendes Öl hinterbleibt, das sofort aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wird. Ausb. 1.56 g *VIIIb* (87% d. Th.), kurze Nadeln vom Schmp. 91° (Zers.). *VIIIb* ist auch in reinem Zustand bei Raumtemperatur nur kurze Zeit haltbar, unter Äthanolabspaltung verwandelt es sich rasch in ein braunschwarzes Pulver, aus dem keine kristallisierbaren Produkte isolierbar waren.

$C_4H_8N_2O_2$ (116.1) Ber. C 41.39 H 6.95 N 24.13 Gef. C 41.35 H 7.09 N 24.25

Oximino-acetamidin-hydrochlorid (VIIIc): 2.30 g frisch dargestelltes *VIIIb* und 1.08 g *Ammoniumchlorid* werden in 20 ccm absol. Äthanol unter Feuchtigkeitsausschluß 17 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei schließlich vollständige Lösung eintritt. Es wird i. Vak.

²⁵⁾ AMERICAN CYANAMID CO. (Erf. R. P. WELCHER), Amer. Pat. 2804470 und 2804471, C. A. 52, 2834a, c [1958].

bei 30° zur Sirupkonsistenz eingedampft und der Rückstand bis zur vollständigen Kristallisation mit Äther verrieben. Ausb. 2.39 g (84% d. Th.). Aus Butanol/Äther Nadeln vom Schmp. 151° (Zers.).

$C_2H_5N_3O \cdot HCl$ (123.6) Ber. Cl 28.69 N 34.00 Gef. Cl 28.66 N 34.09

Oximino-acetamidin-acetat (VIII d): 1.25 g VIII c und 1.00 g Kaliumacetat in 10 ccm Eisessig werden 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, dann das Lösungsmittel i. Vak. bei 60° soweit wie möglich abgedampft und der Rückstand in 30 ccm siedendem absol. Äthanol aufgenommen. Man filtriert heiß vom Unlöslichen (0.75 g Kaliumchlorid) ab, konzentriert das Filtrat i. Vak. auf 5 ccm und fügt 25 ccm Äther zu, worauf 1.30 g (87% d. Th.) VIII d auskristallisieren. VIII d beginnt sich bei ca. 130° zu zersetzen und verwandelt sich, ohne zu schmelzen, bei 150–160° in ein schwarzes unlösliches Polymeres. Zur Analyse wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

$C_4H_9N_3O_3$ (147.1) Ber. C 32.66 H 6.17 N 28.57 Gef. C 32.82 H 6.33 N 28.52

Mesoxalsäuremononitril-phenylhydrazon (IX b): 48.0 g IX a²⁶) werden mit einer Lösung von 25 g NaOH in 63 ccm Wasser und 187 ccm Äthanol unter Rühren auf dem Dampfbad 2 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wird von anorganischen Salzen (vorwiegend Natriumcarbonat) abgesaugt und mit 500 ccm 1 n HCl angesäuert. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wird der Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und noch feucht mit 240 ccm einer gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung unter Rühren 30 Min. extrahiert. Man saugt vom Unlöslichen ab und fällt aus dem Filtrat die Säure IX b mit konz. Salzsäure als hellgelbes, mikrokristallines Pulver, das nach Absaugen, Waschen mit Wasser und gründlichem Trocknen über KOH i. Vak. geeignet für die Herstellung von III a ist. Ausb. 23.6 g (56% d. Th.). Durch verlustreiches Umkristallisieren aus Eisessig erhält man IX b rein in dunkelgelben derben Nadeln vom Schmp. 165–166° (Zers.).

$C_9H_7N_3O_2$ (189.2) Ber. C 57.14 H 3.73 N 22.21 Gef. C 56.85 H 3.59 N 21.91

Cyanformaldehyd-phenylhydrazon (III a): 5.0 g rohes IX b werden in einem Vakuumsublimationsapparat bei 1.5 Torr 2 Stdn. auf 150–160° erhitzt, wobei sich 3.8 g (99% d. Th.) des *niedrig schmelzenden* III a in hellgelben Krusten am Kühlfinger absetzen. Aus 40 ccm 50-proz. Essigsäure hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 79°.

$C_8H_7N_3$ (145.2) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95

Gef. C 66.35 H 4.67 N 29.01 Mol.-Gew. 142 (RAST)

Die Umlagerung in das höher schmelzende Isomere kann durch längeres Erhitzen auf 150–160° sowie mit methanol. Kalilauge, Ammoniak oder Hydrazin in Äthanol in der Wärme, am besten jedoch durch äther. Salzsäure herbeigeführt werden. 2.90 g IX b vom Schmp. 78–79° werden in 100 ccm Äther gelöst. Unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß wird trockener Chlorwasserstoff solange eingeleitet, bis die hellgelbe, feinkristalline Fällung des III a-Dihydrochlorids nicht mehr zunimmt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Äther erhält man 4.1 g (94% d. Th.), die sich bei 110–120° entfärben, Schmp. 174° (Zers.).

$C_8H_7N_3 \cdot 2 HCl$ (218.1) Ber. Cl 32.51 N 19.27 Gef. Cl 32.02 N 19.20

Durch Digerieren mit 1 n Na_2CO_3 wird die Substanz fast farblos und hinterläßt nach Filtrieren in ber. Menge das *höherschmelzende* III a. Aus viel Chloroform schwach gelbliche, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 173°.

Gef. C 66.15 H 5.08 N 28.64 Mol.-Gew. 147 (RAST)

²⁶) Man kann das aus einem Gemisch von α - und β -(*syn*- und *anti*-)Form bestehende, nach F. KRÜCKEBERG²⁷) dargestellte Rohprodukt verwenden, da die Verseifung sowieso zunächst die alkalistabile β -Form ergibt.

²⁷) J. prakt. Chem. [2] 49, 323 [1894].

Langsame Vakuumsublimation bei 150–160° Badtemperatur liefert nahezu vollständig wieder das Isomere vom Schmp. 79°.

Phenylhydrazono-acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid (Xa): 15.0 g niedrig schmelzendes *Illa* werden in einer Mischung von 50 ccm absol. Äther und 50 g absol. Äthanol gelöst, dann wird bei Raumtemperatur trockener Chlorwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wird die Abscheidung von *Xa* durch Aufbewahren über Nacht bei 0° vervollständigt. Nach Absaugen und Waschen mit absol. Äther werden 15.7 g goldgelbe, kurze Nadeln (67% d. Th.) erhalten. Aus Äthanol/Äther Schmp. 147° (Zers.).

$C_{10}H_{13}N_3O \cdot HCl$ (227.7) Ber. Cl 15.57 N 18.46 Gef. Cl 15.79 N 18.18

Das Isomere vom Schmp. 174° liefert *Xa* in 93-proz. Ausb.

Phenylhydrazono-acetimidssäure-äthylester (Xb): 12.8 g *Xa* werden im Mörser mit 50 ccm $2n$ Na_2CO_3 gründlich solange verrieben, bis im zurückbleibenden farblosen Pulver keine gelben Partikel mehr erkennbar sind. Es wird sofort abgesaugt und mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis der Durchlauf anfängt, gelb zu werden. Ausb. 10.6 g (100%). Aus Benzol/Ligroin farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 130–131° (Zers. und Rotfärbung).

$C_{10}H_{13}N_3O$ (191.2) Ber. C 62.81 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.96 H 7.04 N 22.01

Thermolyse von Xb: 7.4 g rohes, aber gut getrocknetes *Xb* werden im Ölbad 1 Stde. auf 125–133° erhitzt, wobei Äthanol und Ammoniak abdestillieren, und die erst orangefarbige Schmelze schließlich tiefbordeauxrot wird und wieder erstarrt. Der harzige Schmelzkuchen wird 2 mal mit je 100 ccm Methanol, dann einmal mit 100 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 1.53 g (27% d. Th.) *XII* ($C_{24}H_{18}N_8$) als braunrotes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 272–275° erhalten werden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus viel Eisessig oder Chloroform, oder besser aus Pyridin- oder Dimethylsulfoxyd metallglänzende, purpurrote Prismen vom Schmp. 285–286° (Zers.). Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 100°/2 Torr 8 Stdn. getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_8$ (418.4) Ber. C 68.88 H 4.34 N 26.78
Gef. C 68.79, 68.97 H 4.39, 4.32 N 26.75, 26.96 Mol.-Gew. 450, 435

Glyoxylsäureamidin-phenylhydrazon-hydrochlorid (Xc): 8.3 g *Xb* und 3.3 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Methanol werden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf etwa 25 ccm eingengt, mit 25 ccm Äther versetzt, vom ausgeschiedenen überschüss. Ammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der gelbe kristalline Rückstand (8.5 g) besteht aus einem Gemisch von *Xc* und Glyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon. Man trennt das letztere durch erschöpfende Extraktion mit Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol/Petroläther um. Ausb. 5.5 g (63% d. Th.) *Xc*, bronzeglänzende Blättchen vom Schmp. 254–255°.

$C_8H_{10}N_4 \cdot HCl$ (198.7) Ber. Cl 17.84 N 28.20 Gef. Cl 17.76 N 28.03

Glyoxylsäureamidin-phenylhydrazon (Xd): 3.38 g *Xc* werden in 40 ccm lauwarmem Wasser gelöst, von geringen Mengen Glyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon abfiltriert, auf 5° abgekühlt und 20 ccm 40-proz. Kalilauge zugegeben, wobei eine ölige, rasch kristallisierende Fällung von *Xd* entsteht, die sofort abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 2.39 g (87% d. Th.). Aus wäbr. Methanol metallglänzende, orangegelbe Blättchen vom Schmp. 162–163° (Zers.).

$C_8H_{10}N_4$ (162.2) Ber. C 59.23 H 6.22 N 34.55 Gef. C 59.04 H 6.24 N 34.64