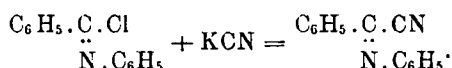


108. Otto Mumm, Hans Volquartz und Hugo Hesse:
Über die Umsetzung von Säure-imidchloriden mit Cyan-
wasserstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

Wie der eine von uns (Mumm) vor längerer Zeit gezeigt hat¹⁾, läßt sich das Halogenatom in den Säure-imidchloriden gegen die Cyan-
gruppe austauschen, wenn das Imidchlorid in ätherischer oder ligroini-
scher Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium geschüttelt
wird. Benzanilid-imidchlorid liefert z. B. das Nitril der α -Phenyl-
imino- α -phenyl-essigsäure:



Sachs²⁾, sowie Sachs und Goldmann³⁾ hatten diesen und
einige analog gebaute Stoffe, die sie Cyan-azomethine nannten, schon
früher auf etwas umständlichere Weise dargestellt und besonders
wegen ihrer Beziehung zu den Azoverbindungen:

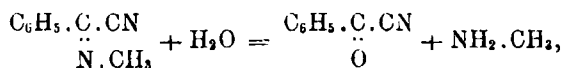


untersucht.

Außer dem Benzanilid-imidchlorid selbst waren von uns seinerzeit
nur noch das Benz-*p*-nitranilid-imidchlorid und das Benz-*p*-chloranilid-
imidchlorid mit Cyankalium zur Reaktion gebracht worden.

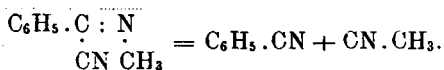
Da wir jetzt für andre Zwecke Säure-imidchloride in größerer
Zahl brauchten, haben wir die Gelegenheit benutzt, der Reaktion eine
breitere Grundlage zu geben.

Von den Versuchsergebnissen ist besonders zu erwähnen, daß
die Eigenschaften der Nitrile sich vollständig ändern, wenn der aro-
matische Rest am Stickstoff durch einen aliphatischen Rest ersetzt
wird: Die rein aromatischen Verbindungen sind außerordentlich be-
ständig und irgendwelchen Umsetzungen kaum zugänglich; dagegen
läßt sich das Nitril der α -Methylimino- α -phenyl-essigsäure
spielend leicht unter Austausch der Methyliminogruppe durch Sauer-
stoff in das Benzoyl-ameisensäurenitril umwandeln:

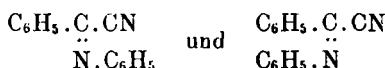


¹⁾ B. 43, 891 [1910]. ²⁾ B. 34, 494 [1901]. ³⁾ B. 35, 3319 [1902].

und es zersetzt sich in trockenem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzonitril:

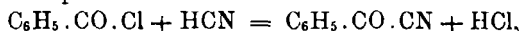


Obgleich die Versuchsbedingungen bei der Herstellung der Nitrile irgend welchen Umlagerungen möglichst ungünstig sind, ist es uns in keinem Falle gelungen, das Reaktionsprodukt in den beiden theoretisch möglichen isomeren Formen



zu fassen, wie wir gehofft hatten.

Daran konnte die Anwesenheit des Wassers schuld sein. Wir haben deshalb versucht, die Nitrile in absolut-ätherischer Lösung aus dem Imidchlorid und wasserfreier Blausäure mit Hilfe von Pyridin oder Chinolin als Salzsäure bindenden Mitteln herzustellen. Es sollte also die Reaktion ¹⁾, welche es gestattet, Säurechloride mittels Blausäure in die entsprechenden α -Ketonsäure-nitrile zu verwandeln:

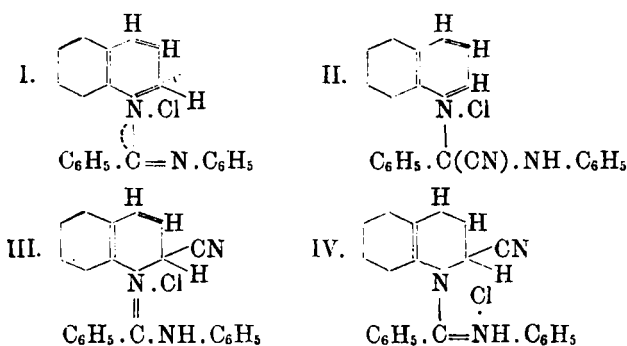


auf die Imidchloride übertragen werden. Dabei hatten wir keinen Erfolg, vielmehr erhielten wir Reaktionsprodukte, in deren Molekül Pyridin bzw. Chinolin mit eingetreten waren, und aus denen sich zwar die gesuchten Nitrile in keiner Weise gewinnen ließen, die aber sonst zu weiterer Untersuchung einluden.

Die diesbezüglichen Versuche sind mit Benzanilid-imidchlorid gemacht worden. Läßt man es mit je einem Molekül Blausäure und Pyridin bzw. Chinolin in absolut-ätherischer Lösung stehen, so scheidet sich alsbald ein Reaktionsprodukt aus, das durch Zusammentritt je eines Moleküls der reagierenden Stoffe entstanden ist. Der erste Schritt der Reaktion besteht zweifellos in einer Anlagerung von Benzanilid-imidchlorid an das Stickstoffatom der Base, wie es Formel I für Chinolin zeigt. Die Addition von Blausäure an das primäre Produkt kann in zweierlei Weise erfolgen: Erstens in ähnlicher Weise, wie wir es für das Imidchlorid selbst bei Gegenwart von wäßrigem Cyankalium annehmen zu müssen glauben, an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung (Formel II). Dann sollte sich aus dem Reaktionsprodukt leicht das gesuchte Nitril erhalten lassen, was nicht der Fall ist. Oder zweitens die Cyangruppe tritt an das α -Kohlenstoffatom des Pyridinringes (Formel III), was um so wahrscheinlicher ist, als dieses durch eine konjugierte Doppelbindung mit dem Stickstoffatom

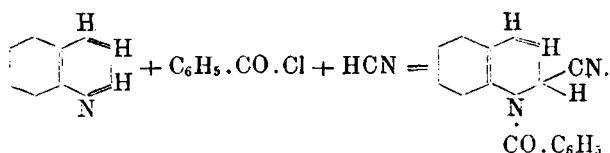
¹⁾ Claisen, B. 31, 1024 [1898].

verbunden ist. Es ist anzunehmen, daß in diesem zweiten Falle das Chloratom seinen Platz wechseln wird unter Bildung des durch Formel IV veranschaulichten Stoffes.



Hiernach ist das Reaktionsprodukt als Hydrochlorid eines Benzamidins aufzufassen, was seinem ganzen Verhalten auch entspricht. Wir haben aus dem Chlorid noch das Pikrat, das saure Sulfat und das merkwürdigerweise fast gar nicht wasserlösliche Nitrat hergestellt. Die den Salzen zugrunde liegende Base haben wir dagegen bisher nicht isolieren können, da sie sehr zersetzlich ist.

Für die Annahme, daß die Cyangruppe in den Pyridinring eintritt, spricht besonders auch die Tatsache, daß Reissert¹⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und wäßrigem Cyankalium einen ganz ähnlichen Reaktionsverlauf beobachtet hat:



Experimentelles.

I. Einwirkung von Cyankalium auf:

1. Benz-*o*-toluid-imidechlorid.

Das Imidechlorid wurde nach Just²⁾ aus Benz-*o*-toluid und Phosphorpentachlorid hergestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es ist ein schwach gelbliches Öl, das unter 19 mm Druck bei 203—205° siedet.

1 Mol. des Imidechlorids in ätherischer Lösung wurde mit etwa 3 Mol. in Wasser gelöstem Cyankalium einen Tag lang geschüttelt. Der beim Abdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde zweimal

¹⁾ B. 38, 1604 [1905].

²⁾ B. 19, 982 [1886].

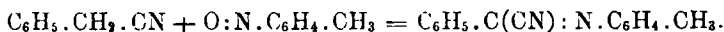
aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dann seidenglänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 82—83°.

0.1973 g Sbst.: 0.5929 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45.

Gef. » 81.95, » 5.66.

Die Substanz ist identisch mit dem von Sachs¹⁾ aus *o*-Nitroso-toluol und Benzylcyanid erhaltenen 2-Methylphenyl- μ -cyan-azomethinphenyl,



2. Benz-*m*-toluid-imidchlorid.

Das Imidchlorid, das ebenfalls nach Just²⁾ dargestellt wurde, siedete unter 20 mm Druck bei 215—220° und erstarrte nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse vom Schmp. 49—50°. Just hatte das Imidchlorid nicht in fester Form erhalten.

Wurde bei der Darstellung des Nitrils Äther als Lösungsmittel für das Imidchlorid benutzt, so bekam man es als Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Benutzte man dagegen Petroläther als Lösungsmittel, so erstarrte das anfangs ebenfalls ölige Reaktionsprodukt alsbald und ließ sich dann aus Alkohol umkrystallisieren. Es bildet gelbe Prismen vom Schmp. 37—38°, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, dagegen in Wasser unlöslich sind.

0.1280 g Sbst.: 0.3837 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 771.5 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 81.76, » 5.65, » 12.46.

3. Benz-*p*-toluid-imidchlorid.

Das nach Just³⁾ dargestellte Imidchlorid wurde durch Destillieren im Vakuum gereinigt. Es siedete unter 20 mm Druck bei 240—250°. Nach dem Erstarren und Umkrystallisieren aus Ligroin bildete es Prismen vom Schmp. 52°.

Das Reaktionsprodukt mit Cyankalium bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 92°.

0.1374 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1613 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 755.8 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 81.62, » 5.47, » 12.49.

¹⁾ B. 34, 500 [1900].

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Sachs ¹⁾ aus *p*-Nitroso-toluol und Benzylcyanid dargestellten 4-Methylphenyl- μ -cyan-azomethinphenyl.

4. Benz-*o*-nitranilid-imidchlorid.

Die Darstellung des Imidchlorids erfolgte nach Ley ²⁾.

Das Nitril bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 120°. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther.

0.1190 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0443 g H₂O.

C₁₄H₉O₂N₃. Ber. C 66.93, H 3.59.

Gef. » 66.37, » 4.17.

5. Benz-*m*-nitranilid-imidchlorid.

Es wurde zuerst nach Pechmann ³⁾ das Imidchlorid hergestellt und dieses dann in gewohnter Weise mit Cyankalium zur Reaktion gebracht. Das Nitril bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange hellgelbe Nadeln vom Schmp. 120—121° mit den gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die *ortho*-Verbindung.

0.1270 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0429 g H₂O.

C₁₄H₉O₂N₃. Ber. C 66.93, H 3.59.

Gef. » 66.42, » 3.78.

b) Benz-methylamid-imidchlorid.

Das nach Pechmann ⁴⁾ hergestellte Imidchlorid destillierte unter 30 mm Druck bei 112° als schwach gelbes Öl über.

2 g des Chlorids in ligroinischer Lösung wurden mit 2.5 g Cyankalium, das in möglichst wenig Wasser gelöst war, unter Eiskühlung zusammengegeben und etwa 6 Stunden geschüttelt, wobei sich eine geringe Menge Benzmethylamid abschied. Der beim Verdunsten des Petroläthers hinterbleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht. Aus 1 g Imidchlorid wurden 0.6 g des Nitrils der α -Methylimino- α -phenyl-essigsäure erhalten. Es bildet weiße Blättchen, die bei 37° schmelzen.

0.1295 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 25.2 ccm N (21°, 774.3 mm).

C₉H₈N₂. Ber. C 75.00, H 5.56, N 19.44.

Gef. » 74.74, » 5.94, » 19.95.

¹⁾ B. 34, 500 [1901].

²⁾ B. 31, 242 [1898].

³⁾ B. 30, 1786 [1897].

⁴⁾ B. 28, 2367 [1895].

Das Nitril zersetzt sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzonitril.

Durch kurzes Schütteln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht es unter Abspaltung von Methylamin in Benzoyl-ameisensäurenitril über, das außer durch seinen charakteristischen Geruch auch noch durch seinen Schmelzpunkt (33°) und durch den Mischschmelzpunkt mit reinem Nitril identifiziert wurde. Derselbe Stoff entsteht auch durch Auflösen des Methylimino-nitrils in eiskalter konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure und Fällen mit Eis.

II. Umsetzung von Benzanilid-imidechlorid mit wasserfreier Blausäure und Chinolin bezw. Pyridin.

1. Versuch mit Pyridin.

2 g Benzanilid-imidechlorid wurden in absolutem Äther gelöst, mit der je einem Molekül entsprechenden Menge wasserfreier Blausäure und Pyridin ebenfalls in absoluter Ätherlösung versetzt und einen Tag lang stehen gelassen. Hierbei schieden sich etwa 2.5 g hellgelbe Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden.

Sie waren löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Aceton, Essigester, Äther und Ligroin. Aus Pyridin umkrystallisiert, schmolzen sie bei 253° . Besser erhält man den Stoff rein, wenn man ihn in Wasser auflöst und die Lösung nach dem Filtrieren im Vakuum über Schwefelsäure allmählich verdunsten läßt. Er bildet dann große, gelbe Prismen, die an der Luft Krystallwasser abgeben und verwittern.

Um das Krystallwasser zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge der frisch krystallisierten und zwischen Fließpapier getrockneten Substanz einige Tage lang im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb.

2.6326 g Sbst. verloren 0.3331 g H_2O .

$C_{19}H_{16}N_3Cl + 2 aq.$ Ber. H_2O 10.08. Gef. H_2O 12.30.

Die Substanz enthält also 2 Moleküle Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der trocknen Substanz lag bei 253° , ebenso wie bei der aus Pyridin krystallisierten Probe.

Nach dem Trocknen wurde der Körper verbrannt.

0.1253 g Sbst.: 0.3277 g CO_2 , 0.0510 g H_2O . — 0.1102 g Sbst.: 12.8 ccn N (19° , 758 mm).

$C_{19}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 71.05, H 4.98, N 13.08.

Gef. » 71.33, » 4.55, » 13.34.

Es liegt also ein Additionsprodukt von je einem Molekül Pyridin, Benzanilid-imidechlorid und Blausäure vor.

Wenn man das Chlorid in absolutem Alkohol löst und mit einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäure-Lösung versetzt, fällt das Pikrat sofort in Gestalt eines dunkelroten, feinkrystallinischen Niederschlags aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in dunkelroten Prismen vom Schmp. 180° , die in Benzol, Alkohol, Aceton und Essigester löslich und in Petroläther unlöslich sind.

0.1290 g Sbst.: 0.2710 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1175 g Sbst.: 0.2498 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$. Ber. C 58.12, H 4.25, N 15.66.

Gef. » 57.30, 57.98, » 4.25, 3.80, » 16.00.

2) Versuch mit Chinolin.

Wenn statt Pyridin Chinolin angewandt wurde, entstand die entsprechende additionelle Verbindung je eines Moleküls Blausäure, Benzanilid-imidchlorid und Chinolin, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem Pyridinprodukt. In derselben Weise wie letzteres aus Wasser krystallisiert, wird es in großen, gelblichen, hexagonalen Krystallen erhalten, die an der Luft verwittern. Sie enthalten 2 Moleküle Krystallwasser.

1.9275 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1840 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl} + 2 \text{ aq.}$ Ber. H_2O 9.60. Gef. H_2O 9.55.

Die entwässerte Substanz schmilzt bei 272° .

0.1180 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.0520 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 74.20, H 4.80.

Gef. » 74.10, » 4.91.

Versuche, die dem Körper zugrunde liegende Base darzustellen, hatten keinen Erfolg. Selbst wenn die Base sofort nach ihrer Abscheidung mit Äther aufgenommen wurde, zersetzte sie sich anscheinend, denn die ätherische Lösung färbte sich braun, und beim Eindunsten blieb eine braune Schmiere zurück. Durch 18-stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand Benzanilid und daneben trat deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf.

Das Chlorid wurde in einige andre Salze übergeführt.

Das Pikrat, ebenso dargestellt wie bei dem Pyridin-Produkt, krystallisiert bei schnellem Erkalten der heiß gesättigten alkoholischen Lösung in orangefarbigem Krystallen ohne Krystallalkohol, die sich bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge in dunkelrote Krystalle mit 2 Molekülen Krystallalkohol umwandeln. Beide Modifikationen schmelzen bei 180° .

0.6324 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum auf 80° 0.2242 g.

$2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{.OH.}$ Ber. 14.33. Gef. 13.73.

Die krystallalkohol-freie Substanz lieferte folgende Analysenwerte:

0.1184 g Sbst.: 0.2697 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1300 g Sbst.: 18.0 ccm N (21° , 733 mm).

$C_{29}H_{20}O_7N_6$. Ber. C 61.70, H 3.56, N 14.90.

Gef. » 62.12, » 3.89, » 15.21.

Das Nitrat ist fast gar nicht in Wasser löslich. Es fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumnitrat oder verdünnter Salpetersäure als gelbes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Es ist löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Essigester, Äther und Wasser. Zur Reinigung wurde das Salz aus seiner alkoholischen Lösung mit Äther gefällt. Es bildet feine, reguläre Krystalle, die sich bei 200° bräunen und zwischen 210–213° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2735 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1357 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_4$. Ber. C 69.34, H 4.52, N 14.07.

Gef. » 68.93, » 4.91, » 13.57.

Das saure Sulfat ist ebenfalls in Wasser ziemlich schwer löslich. Es krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorids auf Zusatz von Schwefelsäure nach einigen Stunden in Prismen aus. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser läßt es sich umkrystallisieren und schmilzt dann bei 223°.

0.1002 g Sbst.: 0.2322 g CO_2 , 0.0390 g H_2O . — 0.1299 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{23}H_{19}O_4N_3S$. Ber. C 63.75, H 4.37, N 9.96.

Gef. » 63.20, » 4.35, » 10.11.

Acridin liefert mit Benzanilid-imidchlorid und Blausäure kein analoges Anlagerungsprodukt wie Pyridin und Chinolin.

109. Otto Mumm und Ernst Herrendörfer: Chinolin-dicyanid und verwandte Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

Die in der vorausgehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche hatten gezeigt, daß Benzanilid-imidchlorid, Blausäure und Chinolin bzw. Pyridin in absolut-ätherischer Lösung unter Bildung additiver Verbindungen je eines Moleküls der Komponenten reagieren, und daß diesen Stoffen wahrscheinlich folgende Formel zukommt, z. B. für Chinolin:

