

Das Acetyl-3.4-Diacetoxy-flavonol, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_2$, krystallisiert aus Alkohol, in welchem Lösungsmittel es schwerer löslich ist als das isomere Triacetyl-Galangin, in weissen Nadeln, welche bei 210^0 schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.74, » 4.23.

Bern. Universitätslaboratorium.

422. J. v. Braun: Ueber Cyan-benzolsulfamide primärer Basen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, dass, wenn man Benzolsulfanilid bei Gegenwart von Alkali mit Bromcyan zusammenbringt, eine sehr schnelle Umsetzung stattfindet, welche in guter Ausbeute das leicht zu reinigende Phenylcyanbenzolsulfamid, $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).Na + BrCN = BrNa + C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).CN$, liefert. Da der Körper unter Eliminirung sowohl des Benzolsulfato- als auch des Cyan-Restes leicht zu Anilin verseift wird, so hoffte ich, dass die Reaction vielleicht ein Mittel an die Hand geben würde, um Benzolsulfamide primärer Basen, die bekanntlich sehr häufig entweder schlecht oder garnicht krystallisiren und daher schwer zu reinigen sind, in besser krystallisirende und daher leichter zu reinigende Cyan-derivate überzuführen, aus denen dann die primären Basen in reinem Zustande regenerirt werden sollten. Diese Hoffnung hat sich bei der Ausdehnung der Versuche auf Benzolsulfoderivate anderer primärer Basen nur zum geringen Theil erfüllt. Benzolsulfamide, die sich von p -Substitutionsproducten des Anilins ableiten, ergaben zwar einen ähnlich glatten Reactionsverlauf, wie Benzolsulfanilid, dagegen zeigte sich, dass Derivate der aliphatischen Amine die Cyanproducte nur in mässiger Ausbeute liefern, und dass die σ -substituirten aromatischen Basen die Reaction nur sehr träge eingehen. Eine praktische allgemeinere Bedeutung — als Reinigungsmittel für Basen primärer Natur — dürfte der Methode also kaum beizumessen sein.

Die Cyanbenzolsulfamide werden am besten durch successiven Zusatz von 1 Mol. alkoholischem Kali und 1 Mol. BrCN zu der alkoholischen Lösung der Sulfamide gebildet, nach Beendigung der Reaction durch Wasser ausgefällt, von anhaftendem Sulfamid durch Zerreiben mit Alkali befreit und entweder durch Umkrystallisiren oder

durch Vacuumdestillation gereinigt. Rein dargestellt und analysirt wurden unter anderen folgende Repräsentanten der Körperklasse:

Phenyl-benzolsulfo-cyanamid, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$.

Der auf Zusatz von Natriumäthylat zu der alkoholischen Lösung des Benzolsulfanilids ausfallende voluminöse Brei des Natriumsalzes reagirt mit Bromcyan sehr schnell unter Erwärmung und Verwandlung des Natriumsalzes in pulverförmiges Bromnatrium. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und reinigt das in der beschriebenen Weise isolirte Cyanderivat durch Umkristallisiren aus Aether-Ligroin. Es schmilzt bei $66-67^\circ$.

0.1570 g Sbst.: 0.3480 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 09.6 ccm N (23° , 749 mm.) — 0.2858 g Sbst.: 0.2494 g $BaSO_4$.

$C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$. Ber. C 60.46, H 3.87, N 10.85, S 12.4.

Gef. » 60.45, » 4.04, » 11.05, • 12.0.

Der Körper löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther.

Beim Phenylbenzolsulfocyanamid und auch bei anderen Verbindungen dieser Körperklasse bin ich einer Erscheinung begegnet, die mir bereits vor mehreren Jahren¹⁾ gleichfalls bei den Derivaten des cyanirten Stickstoffs aufgefallen ist: das ist die starke Schmelzpunktsdepression, welche die Körper durch Beimengung der zugehörigen nicht cyanirten Verbindungen erleiden: genau wie Diphenylcyanamid (Schmp. 73°) und Diphenylamin (Schmp. 54°) ein Gemenge ergaben, welches bei 20° schmilzt, sinkt der Schmelzpunkt der Benzolsulfocyanverbindungen durch Zusatz des betr. Benzolsulfamids häufig um $30-40^\circ$, und daher kommt es auch, dass die Einwirkungsproducte von Bromcyan zuweilen vor der vollständigen Entfernung des Benzolsulfamids als nicht erstarrende Oele erhalten werden.

p-Tolylbenzolsulfocyanamid, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$, wird in derselben Weise, wie die Phenylverbindung, rein dargestellt und schmilzt bei 88° .

0.1660 g Sbst.: 15.3 ccm N (19° , 748 mm).

$C_6H_5SO_2N(C_6H_4CH_3)\cdot CN$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.42.

p-Anisylbenzolsulfocyanamid, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene Benzolsulfo-p-anisidid schmilzt bei $95-96^\circ$.

0.1020 g Sbst.: 0.2234 g CO_2 , 0.0480 g H_2O .

$C_6H_5SO_2NH\cdot C_6H_4OCH_3$. Ber. C 59.31, H 4.98.

Gef. » 59.80, » 5.26.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1451 [1900].

Es löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, durch concentrirte wird das Natriumsalz gefällt.

Das Cyanderivat zeigt nach dem Umkristallisiren aus Aether-Ligroin den Schmp. 90—91°.

0.1436 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₆H₅SO₂N(C₆H₄CH₃).CN. Ber. C 58.33, H 4.16.
Gef. » 58.12, » 4.24.

Methylbenzolsulfocyanamid, C₆H₅.SO₂.N(CH₃).CN,
wird nach dem Befreien vom Benzolsulfomethylamid als Öl erhalten,
welches jedoch nach dem Ueberdestilliren (Sdp. 205° bei 30 mm) all-
mählich zu harten Krystallen vom Schmp. 45—46° erstarrt.

0.1540 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.2310 g BaSO₄.

C₆H₅SO₂N(CH₃).CN. Ber. N 14.29, S 16.32.
Gef. » 14.48, » 16.8.

Aethylbenzolsulfocyanamid, C₆H₅.SO₂.N(C₂H₅).CN.

Konnte nur als farbloses, schwer bewegliches Öl erhalten werden.
Es siedet unter 15 mm Druck bei 195°.

0.1674 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 752 mm).

C₆H₅SO₂N(C₂H₅).CN. Ber. N 13.3. Gef. N 13.1.

Die Cyansulfamide, die sich vom o-Toluidin, o-Anisidin, o-Chloranilin u. a. in o-Stellung substituierten aromatischen Aminen ableiten, wurden in so schlechter Ausbeute erhalten, dass auf eine Reindarstellung verzichtet wurde¹⁾. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte, noch unbekannte o-Chlor-Benzolsulfanilid kristallisiert aus Alkohol in schönen, spießigen Krystallen vom Schmp. 127°.

0.1974 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 746 mm).

C₆H₅.SO₂.NH.C₆H₄Cl. Ber. N 5.24. Gef. N 5.32.

Es ist auffallend, wie leicht die Cyangruppe in den Benzolsulfo-cyanamiden verseifbar ist. Die Verseifung geht nicht nur mit grösster Leichtigkeit mit Hülfe verdünnter, wässriger Säuren und Alkalien vor sich (hierauf sind ohne Zweifel die z. Th. schlechten Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen zurückzuführen), sondern sie findet auch in glatter Weise in der Kälte durch alkoholisches Ammoniak statt: Versucht man nämlich die Cyanbenzolsulfamide durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösungen mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff in die Sulphoharnstoffe R.N(SO₂.C₆H₅).CS.NH₂ überzuführen, so er-

¹⁾ Es dürfte hier einer der bei ortho-substituierten aromatischen Basen so häufigen Fälle von sterischen Hinderung vorliegen.

hält man nach dem Verdunsten des Alkohols in quantitativer Ausbeute die alkalilöslichen Benzolsulfamide zurück: aus Benzolsulfophenylcyanamid das Benzolsulfanilid vom Schmp. 110° (Gef. N 6.23. Ber. N 6.00), aus der *p*-Tolylverbindung das Benzolsulfotolidid (Schmp. 120°) u. s. w. Auch andere Anlagerungsreactionen an die Cyangruppen verliefen nicht günstig.

423. J. von Braun: Ueber die Entalkylierung sekundärer Amine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Die Auffindung des Ueberganges tertärer Amine $R_3.N$ mit Hülfe der Bromcyanreaction in dialkylirte Cyanamide $R_2.N.CN$, welcher einen glatten Abbau tertärer Basen zu secundären $R_2.NH$ in sich schliesst¹⁾, hat in mir schon vor geraumer Zeit den Wunsch wachgerufen, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Entfernung auch der übrigen zwei Alkylreste R oder zum mindesten des einen von ihnen vom Stickstoff gestattet, damit man es so in der Hand hat, ein gegebenes Stickstoffatom mehr oder weniger weit entalkyliren zu können. Die ersten zu diesem Zweck angestellten Versuche bestanden in verschiedenen Modificationen des Bromcyanverfahrens²⁾ und führten nicht zum gewünschten Ziel; auch eine Reihe anderer, im Anschluss hieran untersuchter Abbaumethoden, auf die hier vorläufig nicht näher eingegangen werden soll, lieferte kein günstiges Resultat, und erst in ganz neuer Zeit gelang es mir, durch passende Anwendung einer seit langem bekannten Reaction das ersehnte Ziel in glatter Weise zu erreichen.

Gelegentlich der kürzlich beschriebenen Versuche über trialkylierte Amidine³⁾, habe ich auf den Gegensatz aufmerksam gemacht, welcher zwischen den Amid- und Imid-Chloriden [$R_1.C(Cl_2).NR_2$ und $R_1.C(Cl):NR$] mit Fettsäureresten R_1 einerseits und mit aromatischen Säureresten andererseits besteht. Während in den Ersteren R_1 ausserordentlich leicht vom Chlor angegriffen wird und dabei eine Reihe zum Theil complicirter Producte gebildet werden, ist dies bei den Letzteren nicht ~~der~~ Fall. Für Imidchloride mit aromatischem R_1 ist indessen

¹⁾ J. v. Braun, diese Berichte 33, 1438, 2728, 2734 [1900]; 35, 1279 [1902]; 37, 633, 2670 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 1196, 2286. R. Schwarz, Dissert., Göttingen 1903.

³⁾ Diese Berichte 37, 2678 [1904].