

0.2138 g Sbst.: 0.6692 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.2558 g Sbst. bzw. 0.5422 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 11.551 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.584° bzw. 1.210°.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12, Mol.-Gew. 196.
Gef. > 85.37, • 6.21, > 190, 194.

Die beiden neuen Verbindungen C₁₄H₁₂O sind isomer mit Desoxybenzoin (Schmp. 60°) und Diphenylacetaldehyd (flüssig). Sie sind neutral gegenüber Lackmus, geben mit alkoholischem Eisenchlorid keine Farbreaktion und werden weder durch Fehlingsche Lösung, noch durch ammoniakalische Silberlösung, noch durch Kaliumpermanganat (v. Baeyersche Probe auf Doppelbindungen) angegriffen. Bei der längeren Einwirkung von Chromsäure in verdünnt-schwefelsaurer Lösung geben sie mehr als 50 % Benzoesäure. Gegenüber Semicarbazidchlorhydrat endlich sind sie indifferent.

In der aufgefundenen Reaktion liegt eine Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde vor. Auf die Bedeutung dieser reversiblen Vorgänge gedenken wir später, nachdem einerseits weitere 1,2-Hydramine auf ihren Zerfall, andererseits Äthylenoxyde auf die Anlagerung von (tertiären) Basen geprüft worden sind, näher einzugehen.

138. Otto Mumm: Umsetzung von Säureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankalium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

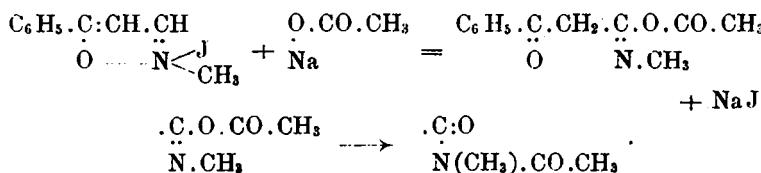
(Eingegangen am 24. März 1910.)

Die Anlagerungsprodukte von Jodmethyl oder Methylsulfat an α -alkylierte Isoxazole zeigen, wie ich¹⁾ gelegentlich einer auf Veranlassung von Claisen unternommenen Arbeit fand, Salzen organischer Säuren gegenüber ein merkwürdiges Verhalten. Sie setzen sich mit denselben in wäßriger Lösung schon bei Zimmertemperatur unter Aufspaltung des Isoxazolringes zu Verbindungen um, welche den Rest der zur Einwirkung gelangten organischen Säure enthalten.

An einigen dieser Acylverbindungen sind interessante Isomericerscheinungen beobachtet worden. So habe ich von der aus α -Phenylisoxazol erhaltenen Acetylverbindung nicht weniger als drei Isomere fassen können. In dem ursprünglichen Reaktionsprodukt kann seinen Eigenschaften und dem Reaktionsverlauf nach nur ein

¹⁾ Mumm, Inaug.-Dissert., Kiel 1902.

am Sauerstoff acetyliertes Säuremethylamid vorliegen. Beim Umkristallisieren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln lagert es sich in die isomere, am Stickstoff acetylierte Verbindung um. Den Reaktionsverlauf veranschaulichen folgende Gleichungen:



Ähnliche Wanderungen von Acylresten hat Auwers¹⁾ bei anderen Körperklassen mehrfach beobachtet.

Das dritte Isomere, das uns für die vorliegende Abhandlung weniger interessiert, steht zum zweiten in dem Verhältnis einer Enolzur Ketoverbindung.

Welche Reaktionsstufen die Aufspaltung des Isoxazolringes durchläuft, ist nicht bekannt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in erster Instanz ein dem Jodmethylen isomerer Körper mit offener Kette entsteht,



der sich dann mit den Salzen organischer Säuren weiter umsetzt.

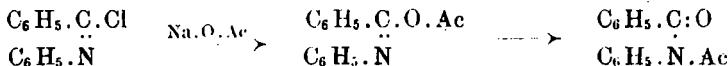
Damit ist dann aber die Möglichkeit gegeben, daß sich in analoger Weise auch in einfacheren Imidhalogeniden das Halogen gegen Acylgruppen austauschen läßt. Um zu prüfen, ob diese Reaktion durchführbar ist, habe ich auf vorläufig zwei, möglichst leicht zugängliche Imidhalogenide, das Benzanilid-imidchlorid und das Benz-p-nitranilid-imidchlorid, wäßrige Lösungen der Alkalisaize verschiedener Carbonsäuren einwirken lassen, und zwar mit dem erwarteten Erfolg. Bei einigen dieser Versuche hatte ich mich der Mitarbeit des Hrn. cand. chem. Hugo Hesse zu erfreuen.

Da die Imidchloride im Gegensatz zu den Isoxazol-jodmethylaten in Wasser nicht löslich sind, mußten wir die Versuchsbedingungen gegen früher etwas ändern. Eine ausreichende Berührung der Komponenten erreichten wir dadurch, daß wir das Imidchlorid in ätherischer oder ligroinischer Lösung etwa 24 Stunden lang mit der wäßrigen Salzlösung durchschüttelten. Das Salz wurde in bedeutendem Überschuß angewandt. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich meist fest aus und konnte direkt abgesaugt werden. Der Rest war in dem organischen Mittel gelöst und blieb nach dem Verdampfen

¹⁾ z. B. Ann. d. Chem. 365, 320 [1909].

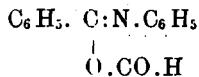
dieselben zurück. Die Ausbeute war in den meisten Fällen nahezu quantitativ.

Obwohl, wie folgende Gleichung zeigt,



als primäre Produkte der Umsetzung zweifellos die *O*-acylierten Verbindungen auftreten, und obwohl die Versuchsbedingungen (Zimmer-temperatur, neutrale Lösung) dafür, daß diese erhalten bleiben, die denkbar günstigsten sind, ist es uns bisher in keinem Falle gelungen, bier, ebenso wie bei den entsprechenden Verbindungen aus den Isoxazoljodmethylen, beide möglichen isomeren Formen neben einander darzustellen. Soweit die von uns erhaltenen Verbindungen schon bekannt waren, was bei dreien der Fall ist, erwiesen sie sich als identisch mit den nach anderen Methoden dargestellten.

Ob diese Diacyl-aniline den Säurerest am Sauerstoff oder am Stickstoff enthalten, läßt sich weder durch meine noch durch die früheren Untersuchungen ganz sicher entscheiden, obgleich die Frage schon des öfteren geprüft worden ist¹⁾. Gewöhnlich wird das letztere angenommen, und deshalb will ich mich im Folgenden dieser Auffassung anschließen. Einige Tatsachen, mit deren völliger Aufklärung wir noch beschäftigt sind, deuten allerdings mehr auf *O*-acylierte Produkte hin. Eine derselben sei kurz erwähnt. Wenn die aus Benzanilid-imidchlorid und ameisensaurem Natrium entstehende Formylverbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, tritt neben der Hauptreaktion (Bildung von Benzanilid unter Kohlenoxyd-Abspaltung) intensiver Geruch nach Isonitril auf. Dasselbe ist auch bei der, in der vorliegenden Abhandlung noch nicht beschriebenen, Oxarylverbindung zu beobachten. Die Bildung von Isonitril aber läßt sich zwanglos nur unter der Annahme, daß der Säurerest am Sauerstoff sitzt, erklären:



I. Umsetzung von Benzanilid-imidchlorid mit:

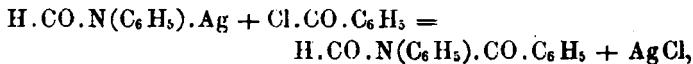
1. ameisensaurem Natrium.

Aus 2 g Benzanilid-imidchlorid wurden 2 g Formyl-benzanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO.H}$, erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Prismen, die bei 112° schmelzen.

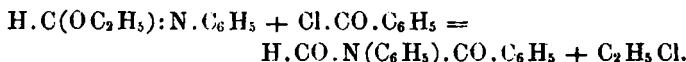
¹⁾ Vergl. z. B. Wheeler, Amer. Chem. Journ. 18, 695 [1896]; Wheeler und Walden, Amer. Chem. Journ. 19, 129 [1897].

0.1244 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0556 g H₂O.
 $C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.88, H 4.88.
 Gef. » 75.07, » 5.00.

Der Körper ist identisch mit dem aus Silberformanilid und Benzoylchlorid¹⁾,



oder aus Phenylformimidooäthylester und Benzoylchlorid²⁾ darstellbaren Produkt,



Den bekannten Eigenschaften ist nachzutragen, daß beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlenoxyd Benzanilid gebildet wird. Dabei tritt infolge einer Nebenreaktion intensiver Isonitrilgeruch auf.

2. essigsarem Natrium.

Die Umsetzung erfolgte auch hier ganz glatt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Ligroin in weißen Nadeln vom Schmp. 82°. Es erwies sich als identisch mit dem, auf ähnliche Weise wie die entsprechende Formylverbindung dargestellten Acetyl-benzanilid, C₆H₅.CO.N(C₆H₅).CO.CH₃³⁾.

3. benzoësarem Natrium.

Das entstehende Dibenz-anilin, C₆H₅.CO.N(C₆H₅).CO.C₆H₅, ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in langen dünnen Prismen vom Schmp. 161—162°. Es ist ebenfalls schon auf andere Weise⁴⁾ dargestellt worden.

0.1832 g Sbst.: 0.5845 g CO₂, 0.0840 g H₂O.
 $C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.73, H 4.99.
 Gef. » 79.54, » 5.12.

4. glykolsarem Natrium.

Das Oxyacetyl-benz-anilid, C₆H₅.CO.N(C₆H₅).CO.CH₂.OH, ist löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 151°.

¹⁾ Wheeler und Boltwood, Amer. Chem. Journ. **18**, 385 [1896].

²⁾ Wheeler und Walden, Amer. Chem. Journ. **19**, 136 [1897].

³⁾ Wheeler und Farland, Amer. Chem. Journ. **18**, 540 [1896].

⁴⁾ Vergl. Beilstein II, 1171.

0.0991 g Sbst.: 0.2570 g CO₂, 0.0466 g H₂O.
 $C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.58, H 5.08.
 Gef. » 70.80, » 5.26.

5. zimtsaurem Natrium.

Das Phenyl-benzoyl-amid der Zimtsäure, C₆H₅CH:CH.CO.N(C₆H₅).CO.C₆H₅, wird ebenfalls in guter Ausbeute erhalten. Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Äther und unlöslich in Wasser und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Nadeln vom Schmp. 136°.

0.1084 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.73, H 4.64, N 4.28.
 Gef. » 80.98, » 4.96, » 4.64.

6. chlor-essigsaurem und mit brenztraubensaurem Natrium.

Diese beiden Stoffe traten mit Benzanilid-imidchlorid nicht in Reaktion. Es wurde ausschließlich Benzanilid erhalten. Ob die Stärke der Carbonsäure bei der Umsetzung eine Rolle spielt, soll noch geprüft werden.

II. Umsetzung von Benzoyl-p-nitranilid-imidchlorid mit:

1. ameisensaurem Natrium.

Diese Reaktion lieferte das Formyl-benz-p-nitranilid, C₆H₅.CO.N(C₆H₄.NO₂).CO.H. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther. Aus Eisessig krystallisiert es in zum Teil konzentrisch angeordneten, weißen Nadeln vom Schmp. 165°.

2. essigsaurem Natrium.

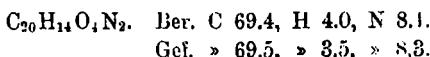
Das Acetyl-benz-p-nitranilid, C₆H₅.CO.N(C₆H₄.NO₂).CO.CH₃, ist löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Es krystallisiert aus Essigester in weißen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 180°.

0.1732 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0677 g H₂O.
 $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 63.4, H 4.4.
 Gef. » 63.5, » 4.4.

3. benzoesaurem Natrium.

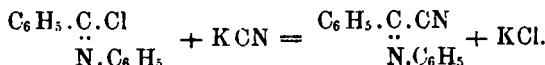
Das Dibenzoyl-p-nitranilin, C₆H₅.CO.N(C₆H₄.NO₂).CO.C₆H₅, löst sich in Essigester, Aceton, Eisessig und Benzol, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Aus Essigester krystallisiert es in weißen Prismen vom Schmp. 203°.

0.1587 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.2239 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 750.8 mm).



Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge liefert es Benz-*p*-nitranilid.

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Imidchloride mit Salzen organischer Säuren reagieren, setzen sie sich, soweit sie bisher untersucht worden sind, auch mit Cyankalium um:



Diese Umsetzung scheint bei anderer Arbeitsweise auszubleiben. Versuche von Sachs und Goldmann¹⁾ auf diesem nächstliegenden Wege die Cyan-azomethine — so nennen sie die Körper von obiger Konstitution — darzustellen, sind wenigstens erfolglos verlaufen. Da dieselben wegen ihrer Beziehungen zu den Azoverbindungen,

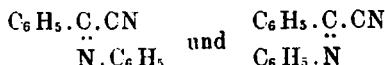


des Studiums wert erschienen, hat Sachs²⁾ zwei andere etwas umständlichere Methoden zu ihrer Darstellung ausgearbeitet, die im Folgenden formuliert sind:

1. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CN} + \text{O}:\text{N.C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{N.C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O};$
2. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.H} \xrightarrow{\text{HICN}} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CN}).\text{OH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 \bullet \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH.C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{N.C}_6\text{H}_5.$

Er hat eine Reihe Cyan-azomethine, meist nach dem zweiten Verfahren dargestellt, und an ihnen unter anderem auch studiert, wie die Farbintensität durch Einführung verschiedener Gruppen beeinflußt wird. Gelegentlich gedenke ich diese Untersuchungen durch Darstellung weiterer Cyan-azomethine, und zwar besonders solcher, deren Gewinnung nach Sach's Schwierigkeiten bereitet, zu ergänzen.

Für die Cyan-azomethine sind zwei isomere Formen theoretisch möglich,



¹⁾ Diese Berichte **35**, 3320 Anm. [1902]

²⁾ Diese Berichte **34**, 494 [1901], **35**, 3319 [1902].

Trotz der äußerst günstigen Versuchsbedingungen habe ich, ebenso wie Sachs, bisher immer nur eine Form isolieren können. Soweit von Sachs oder Sachs und Goldmann die gleichen Körper dargestellt worden sind, erwiesen sich meine damit als identisch.

III. Einwirkung von Cyankalium auf:

1. Benzanilid-imidechlorid.

Das Benzanilid-imidechlorid wurde nach Wallach¹⁾ aus Benzanilid mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Reaktion wurde in einem Claisen-Kolben ausgeführt und das Rohprodukt nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids statt durch Krystallisation durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Wenn man Benzanilid-imidechlorid, in Äther oder Ligroin gelöst, etwa einen Tag lang mit wässriger Cyankaliumlösung bei Zimmertemperatur schüttelt, entsteht in vorzüglicher Ausbeute das Phenyl- μ -cyan-azomethinphenyl, $C_6H_5.C(CN):N.C_6H_5$, das aus Alkohol in gelben, sechseckigen Tafeln vom Schmp. 72° krystallisiert und mit dem von Sachs²⁾ dargestellten Produkt identisch ist. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

0.1909 g Sbst.: 0.5702 g CO_2 , 0.0911 g H_2O .
 $C_{11}H_{10}N_2$. Ber. C 81.55, H 4.85.
 Gef. » 81.46, » 5.34.

2. Benz-p-nitranilid-imidechlorid.

Das Benz-p-nitranilid wurde nach Hübner³⁾ durch Nitrieren von Benzanilid neben der o-Verbindung erhalten. Mit Phosphorpentachlorid wurde es in das Imidechlorid übergeführt, das zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert wurde.

Die Umsetzung mit Cyankalium erfolgte hier insofern weniger glatt, als das Reaktionsprodukt durch ziemlich viel Benzoyl-p-nitranilid verunreinigt war. Von diesem ließ es sich aber leicht trennen durch Behandeln mit kaltem Chloroform, in dem es sich spielend löste, während das Anilid davon nicht aufgenommen wurde. Das Phenyl- μ -cyan-azomethin-p-nitrophenyl, $C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.NO_2$, ist löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in citronengelben Prismen vom Schmp. 140°. Es ist identisch mit dem von Sachs und Goldmann⁴⁾ auf andere Weise erhaltenen Produkt.

0.1137 g Sbst.: 0.2798 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .
 $C_{11}H_9O_2N_2$. Ber. C 66.93, H 3.6.
 Gef. » 67.11, » 4.1.

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 79 [1877].

²⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 208, 293 [1881].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3338 [1902].

3. Benz-p-chloranilid-imidchlorid.

Benz-p-chloranilid, erhalten aus *p*-Chloranilin und Benzoylchlorid, wurde mittels Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid¹⁾ verwandelt. Durch Cyankalium wird dasselbe fast ohne jede Nebenreaktion in das Phenyl- μ -cyan-azomethin-*p*-chlorphenyl, C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄.Cl, übergeführt. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in schönen, gelben, langen Nadeln erhalten, die bei 94° schmelzen.

0.1287 g Sbst.: 0.3303 g CO₂, 0.0469 g H₂O, 0.0187 g Cl.

C₁₄H₉N₁Cl. Ber. C 69.85, H 3.74, Cl 14.76.

Gef. » 69.99, » 4.08, » 14.53.

139. Adolf Sieverts und Wilhelm Krumbhaar: Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1910.)

Die vor einigen Jahren begonnene Untersuchung über die Löslichkeit von Gasen in Metallen ist in letzter Zeit auf eine größere Anzahl von Stoffen und auf höhere Versuchstemperaturen ausgedehnt worden. Im Anschluß an frühere Mitteilungen²⁾ möchten wir hier die neu gewonnenen Ergebnisse zuerst in aller Kürze zusammenstellen. Das ausführliche experimentelle Material und die Literaturangaben sollen in etwas anderer Anordnung demnächst veröffentlicht werden.

Experimentelles.

Die angewendete Untersuchungsmethode war im wesentlichen die früher beschriebene³⁾: das zu untersuchende Gas wurde bei der Versuchstemperatur mit dem Metall in Berührung gebracht und die absorbierte Menge auf volumetrischem Wege bestimmt. Als indifferentes Vergleichsgas konnte überall Stickstoff dienen. Für Versuche mit festen Metallen bis 1100° diente meist als Reaktionsgefäß ein Quarz-

¹⁾ Ley, diese Berichte 31, 241 [1898].

²⁾ Sieverts und P. Beckmann, Ztschr. f. physikal. Chem. 60, 129 [1907]; Sieverts und Hagenacker, diese Berichte 42, 338 [1909]; Ztschr. für physikal. Chem. 68, 115 [1909].

³⁾ I. c.