

**562. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Cyankalium in alkoholischer Lösung, welche mir zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylcyanid dienen sollte, ist vor mehreren Jahren von Gabriel und Borgmann<sup>1)</sup> als Zwischenstufe zur Bereitung von *o*-Nitrophenylessigsäure aus *o*-Nitrobenzylchlorid benutzt worden; die genannten Forscher, denen es begreiflicher Weise um die Isolirung des intermediär entstehenden Cyanides nicht zu thun war, heben hervor, wie gering die Ausbeute an *o*-Nitrophenylessigsäure sei. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass die Ursache nicht in der Verseifung des *o*-Nitrobenzylcyanides, — dieselbe vollzieht sich vielmehr quantitativ — sondern in der Bildung desselben aus dem entsprechenden Chlorid zu suchen ist. Neben der normalen Reaction, dem Ersatz von Chlor durch Cyan, verlaufen andere Processe, welche zum Theil die Bildung des Cyanides derart überwuchern, dass dasselbe nicht nur nicht in der von der Theorie geforderten Menge, sondern nicht einmal als Hauptproduct auftritt. Da von den drei neben dem *o*-Nitrobenzylcyanid entstehenden Körpern kein einziger beim Kochen mit Salzsäure *o*-Nitrophenylessigsäure liefert, so erklärt sich die von Gabriel und Borgmann beobachtete, geringe Ausbeute an dieser Säure.

Die alkoholische Lösung von 21 g *o*-Nitrobenzylchlorid<sup>2)</sup> wurde langsam zu 7 g in wenig Wasser gelöstem Cyankalium hinzugegeben; die Farbe der anfangs violetten Lösung geht in Roth über, wird beim Erwärmen dunkelviolet, um zum Schluss wieder unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium in helles Rothbraun umzuschlagen, welches auch nach länger fortgesetztem Kochen stationär bleibt. Nach 6—7 stündigem Sieden setzt man das 2—3fache Volum Wasser hinzu; das dadurch abgeschiedene hellbraune Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen, über welchem sich ein Gewirrwachsch gelber, zu Büscheln vereinigter Nadeln ausscheidet; dieselben stellen das unten beschriebene *o*-Nitrobenzylcyanid in nahezu reinem Zustand dar.

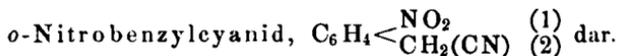
Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern eine sehr geringe, gelbe, sich langsam zu Flocken zusammenballende Trübung A aus, von welcher später die Rede sein wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2064.

<sup>2)</sup> Das Material verdanke ich der Direction der Farbwerke Höchst, der ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Der Schmelzkuchen sammt den darüber befindlichen Krystallen wird mit der 80—100fachen Menge siedenden Wassers extrahirt; er schmilzt dabei zu einem schweren, dunkelbraunen Oel B, von welchem man die kochende Lösung vorsichtig abhebert und durch ein genässtes, auf 100° erhitztes Faltenfilter abgiesst. Schon nach wenigen Minuten wird das Filtrat durch Abscheidung einer milchigen Trübung undurchsichtig und nach mehrstündigem Stehen an kühlem Ort ist das Gefäss mit einem Haufwerk breiter, atlasglänzender Nadeln erfüllt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von Spuren des in Wasser nicht ganz unlöslichen *o*-Dinitrocyandibenzyls (s. weiter unten) befreit werden. Das Filtrat enthält noch eine geringe Menge derselben Substanz, welche durch 2maliges Ausäthern leicht zu isoliren ist. Die Operation des Auskochens muss zum Schutz der Augen und Respirationsorgane unter einem gut functionirenden Digestorium ausgeführt werden.

Die aus der wässrigen Lösung gewonnenen Krystalle stellen das



0.1469 g gaben 23 ccm Stickstoff bei 6.5° und 718 mm.

Ber. für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
N 17.22	17.29 pCt.

Beim Kochen mit starker Salzsäure wird es zu *o*-Nitrophenyl-essigsäure verseift, welche sich in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 137.5° ausschied.

*o*-Nitrobenzylcyanid ist vor kurzem von Salkowski<sup>1)</sup> zuerst beschrieben; er erhielt es auf anderem Wege, nämlich durch Nitriren von Benzylcyanid neben der isomeren Meta- und Paraverbindung.

Seinen Angaben ist Folgendes hinzuzufügen: Die Substanz wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in schwach strohgelben, fast farblosen Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen und schönem Glasglanz; auch siedendes Wasser nimmt reichliche Mengen auf und scheidet den grössten Theil beim Erkalten in flachen, biegsamen Nadeln wieder ab. Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 82.5°; Salkowski giebt 84° an.

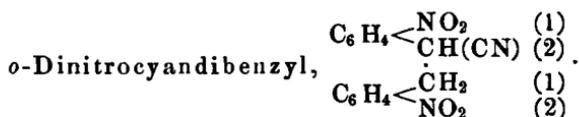
Die krystallographische Messung des *o*-Nitrobenzylcyanids hat Herr Dr. Öbbecke auf meine Bitte übernommen; er wird selbst an anderer Stelle darüber berichten.

*o*-Nitrobenzylcyanid zeigt eine sehr charakteristische und empfindliche Reaction: seine Lösung nimmt auf Zusatz der geringsten Menge freien Alkalis eine tief blauviolette Färbung an, welche beim Ansäuern momentan verschwindet; Ammoniak und kohlen-säure Alkalien haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 505.

zwar die nämliche Wirkung, doch müssen sie in grösserer Menge zugesetzt werden. Der Farbstoff ist unbeständig; in dünner Schicht dem Licht ausgesetzt, verbleicht er nach wenigen Minuten. Versuche, den scharf erkennbaren Uebergang von Violett in Farblos als alkalimetrischen Indicator zu verwerthen, ergaben ein negatives Resultat, da derselbe mit zunehmender Verdünnung sehr an Deutlichkeit einbüsst.

Dass Nitrobenzylcyanid durch alkoholisches Kali roth gefärbt wird, haben Czumpelik <sup>1)</sup> und später Perkin <sup>2)</sup> beobachtet; diese Angaben beziehen sich aber auf durch Nitriren von Benzylcyanid erhaltene Substanz, über deren Reinheit nichts bemerkt ist. Reine Orthoverbindung hatte keiner der genannten Forscher unter Händen.



Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende, dunkelbraune Oel B wird zur Beseitigung der letzten Reste beigemengten *o*-Nitrobenzylcyanids, dessen Hauptmenge von dem siedenden Wasser aufgenommen wurde, mit starker Salzsäure einige Zeit gekocht; dieselbe verseift das noch vorhandene Cyanid zu *o*-Nitrophenylelessigsäure, die sich beim Erkalten in langen Nadeln ausscheidet, während das Hauptproduct unverändert bleibt. Man filtrirt, wäscht die gebildete Säure mit Ammoniak fort und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Benzol und schliesslich aus Alkohol um, wobei geringe Mengen eines in schwefelgelben Prismen krystallisirenden, sehr schwer löslichen Körpers C hinterbleiben, auf welchen ich später zurückkommen werde. Die genannten Lösungsmittel setzen beim Erkalten kurze, dicke, in ganz reinem Zustand schneeweisse Prismen ab, welche die Neigung haben, sich zu kugelförmigen, fest an der Gefässwand haftenden Aggregaten zusammenzulagern.

Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse ergab als einfachste Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ .

0.1816 g gaben 0.4052 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

0.1145 g gaben 0.2567 g Kohlensäure und 0.0432 g Wasser.

0.365 g gaben 47.6 ccm Stickstoff bei 15° und 715 mm.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$		Gefunden		
C	60.6	60.85	61.14	— pCt.
H	3.7	4.13	4.19	— »
N	14.14	—	—	14.35 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 474.

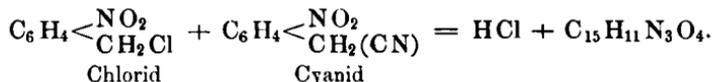
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 341. Perkin erwähnt die nämliche von mir als Eigenthümlichkeit reinen *o*-Nitrobenzylcyanids angegebene Farbreaction als

Der Schmelzpunkt ist 110.5°; doch gelingt es nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren, ihn auf diese Höhe, auf der er constant bleibt, zu bringen; die Anwesenheit geringer, analytisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen drückt ihn um 4 — 5° herab.

Benzol, Eisessig und Alkohol lösen in der Hitze sehr viel mehr als in der Kälte; Aether auch kalt sehr leicht; die Ausscheidung ist selbst aus concentrirten Lösungen eine sehr langsame. Siedendes Wasser nimmt Spuren auf.

Auch die Krystalle des *o*-Dinitrocyandibenzyls sind von Hrn. Dr. Obbecke im hiesigen mineralogischen Institut untersucht worden; es wird später Näheres darüber mitgetheilt werden.

Die empirische Formel  $C_{15}H_{11}N_3O_4$  deutet darauf hin, dass der Körper durch Vereinigung eines Moleküls *o*-Nitrobenzylcyanid mit einem Molekül noch unveränderten *o*-Nitrobenzylchlorids unter Austritt von Salzsäure gebildet ist:



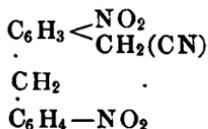
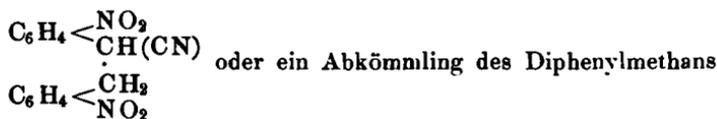
Gelänge es, die nämliche Verbindung aus den in der Gleichung bezeichneten Componenten aufzubauen, so war dadurch sowohl ihre Entstehung bei Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid als auch ihre Constitution aufgeklärt.

1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid und 1 Molekül des entsprechenden Cyanids wurden in alkoholischer Lösung 4 — 5 Stunden unter Zusatz von Cyankalium gekocht und der durch Eingiessen in Wasser erzeugte, anfangs ölige, nach kurzer Zeit erstarrende Niederschlag in siedendem Alkohol gelöst, welcher etwas der schon erwähnten gelben Substanz C zurückliess; beim Abkühlen schieden sich die charakteristischen Drusen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 110.5° schmolzen und sich in jeder Beziehung mit dem Körper  $C_{15}H_{11}N_3O_4$  identisch zeigten; die Componenten, Chlorid und Cyanid, waren völlig verschwunden.

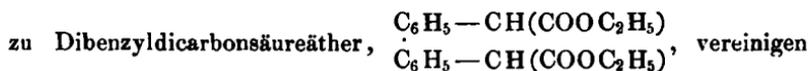
Man kann die Vereinigung aufser durch Cyankalium auch durch kohlen-saures Kalium bewirken; der Körper wird dann aber nur zum geringeren Theil als solcher, zum grösseren in Form derjenigen Umwandlungsproducte ( $C_{15}H_9N_3O_3$  und  $C_{22}H_{14}N_4O_5$ , von welchen später die Rede sein wird) erhalten, in welche er unter den Bedingungen des Versuches, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit kohlen-saurem Kalium bei Gegenwart von *o*-Nitrobenzylchlorid, übergeht.

Eigenschaft einer Substanz, welche er durch Combination von Nitrobenzylcyanid (welcher Stellung?) mit alkoholischem Kali und Diazobenzolchlorid erhielt.

Was den Mechanismus der Salzsäureabspaltung betrifft, so sind zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen: entweder entnimmt das Chlor des *o*-Nitrobenzylchlorids den zur Salzsäurebildung nöthigen Wasserstoff der Seitenkette oder aber dem Benzolkern des Cyanides; mit anderen Worten, das Reactionsproduct ist entweder ein Dibenzylderivat



Die an sich nahe liegende Annahme der ersten Formel gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die häufiger gemachte Beobachtung, dass die sich vom Toluol durch Substitution innerhalb der Methylgruppe ableitenden Körper die Neigung haben, durch Zusammentritt zweier Moleküle ein Dibenzylderivat zu erzeugen. Es sei z. B. an die von Reimer<sup>1)</sup> mitgetheilte Thatsache erinnert, dass Phenylbromacetonitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br}(\text{CN})$ , unter dem Einfluss des Cyankaliums Brom verliert, um in Dicyandibenzyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$ , überzugehen, ferner an die noch ältere Beobachtung Franchimont's<sup>2)</sup>, welcher zwei Moleküle Phenylbromessigäther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium unter Bromabspaltung



konnte. Auch die von Strakosch<sup>3)</sup> ausgeführte Synthese des Dinitrostilbens aus Nitrobenzylchlorid darf hier erwähnt werden.

*o*-Dinitrocyandibenzyl ist gegen Säuren sehr beständig; stundenlanges Kochen mit starker Salzsäure hat keine andere Wirkung, als dass es schmilzt, um beim Erkalten wieder strahlig krystallinisch zu erstarren. Wässrige Alkalien dagegen lösen es bei längerem Kochen selbst in verdünnter Lösung auf, indem eine auf Zusatz von Säuren in Flocken ausfallende Substanz erzeugt wird.

Bemerkenswerth ist die Wirkung der Alkalien auf die alkoholische Lösung des *o*-Dinitrocyandibenzyls: versetzt man eine solche mit wenigen Tropfen Natronlauge, so färbt sie sich erst gelb, dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1799.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 1048.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, 323.

braunroth und auf Zusatz von Wasser fällt nach 1—2stündigem Stehen in der Kälte nicht mehr wie am Anfang unveränderte Substanz; Mineralsäuren scheiden nun aus der mit dem 3—4fachen Volum Wasser verdünnten Flüssigkeit eine reichliche Menge voluminöser, gelber Flocken ab, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkalien, Wiederausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entweder die Form schwefelgelber, atlasglänzender Blättchen oder — wenn hinreichend Zeit zur Ausscheidung vorhanden — diejenige stark glasglänzender, häufig kreuzweis durcheinandergewachsener, wohl ausgebildeter Prismen annehmen. Der Schmelzpunkt, bei 235—238° liegend, ist in Folge vorher eintretender Bräunung nicht scharf zu erkennen.

Geeigneter ist folgende Darstellungsmethode derselben Substanz: Man kocht die alkoholische Lösung des *o*-Dinitrocyandibenzyls unter Zusatz von kohlen-saurem Kalium, bis eine Probe der tief braunroth gewordenen Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser klar bleibt, was nach 1—1.5stündigem Kochen der Fall ist; man giesst dann das Ganze in Wasser und verarbeitet es nach der oben gegebenen Vorschrift weiter. Auf diese Weise wurden aus 5 g *o*-Dinitrocyandibenzyl 3.3 g ganz reiner Substanz gewonnen. Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse zeigte, dass beide Körper durch sehr einfache Beziehungen verknüpft sind; die neue Substanz, deren einfachste Formel  $C_{15}H_9N_3O_3$  ist, ist durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem *o*-Dinitrocyandibenzyl hervorgegangen.

- I. 0.1406 g gaben 0.3339 Kohlensäure und 0.0449 Wasser.
- II. 0.1447 g gaben 0.3435 Kohlensäure und 0.0473 Wasser.
- III. 0.144 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 698 mm und 8.5°.
- IV. 0.1851 g gaben 25.6 ccm Stickstoff bei 701 mm und 8.5°.

Ber. für $C_{15}H_9N_3O_3$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 64.52	64.77	64.74	—	—	
H 3.23	3.54	3.63	—	—	»
N 15.06	—	—	15.41	15.35	»

Die bisherigen, unabgeschlossenen Untersuchungen scheinen anzudeuten, dass der Körper  $C_{15}H_9N_3O_3$  ein Säureimid ist, welches seine gelbe Farbe der Anwesenheit einer Azoxygruppe verdankt; derselbe ist vielleicht durch intramoleculare Oxydation entstanden, indem die Nitrogruppen ihren Sauerstoff auf einen anderen Teil des Molecöls übertragen, und selbst zu Azoxygruppen reducirt wurden<sup>1)</sup>. Jedenfalls ist die Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem *o*-Dinitro-

<sup>1)</sup> Vgl. Homolka, Diese Berichte XVII, 1903.

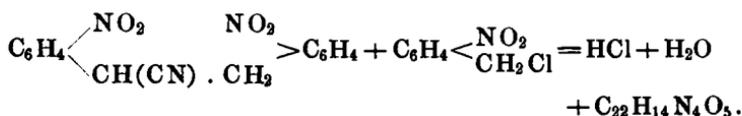
cyandibenzyl unter dem Einfluss alkoholischer Alkalien das Resultat einer sehr complexen Reaction.

Nebenproducte bei der Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Cyankalium.

Die bisher beschriebenen Producte des in der Ueberschrift bezeichneten Processes, *o*-Nitrobenzylcyanid und *o*-Dinitrocyandibenzyl, treten in vorwiegender Menge auf und zwar von letzterem mehr als von ersterem. Ausser ihnen entstehen — freilich nur in minimaler Quantität — zwei andere, schwefelgelb gefärbte Substanzen, früher als A und C bezeichnet, welche, weil sie in reinem Zustand isolirt und analysirt wurden, kurz Erwähnung finden sollen, obwohl ihre Constitution in Folge der Schwerzugänglichkeit des Materials in Dunkel gehüllt bleiben musste.

Am Eingang wurde bemerkt, dass die mehrere Stunden mit Cyankalium gekochte alkoholische Lösung des *o*-Nitrobenzylchlorids in Wasser gegossen und von dem dabei abgeschiedenen, allmählich erstarrenden Oel filtrirt, beim Ansäuern eine gelbe Trübung A aussondert, welche sich langsam zu Flocken zusammenballt. Nähere Untersuchung ergab, dass dieselben identisch sind mit dem Körper  $C_{15}H_9N_3O_3$ , welcher aus alkoholischem *o*-Dinitrocyandibenzyl durch Alkalien erzeugt wird und mit diesem Identitätsnachweis ist auch ihre Entstehung bei Einwirkung von (stets Alkalicarbonat enthaltendem) Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid vollkommen erklärt, da ja bei dieser — wie oben gezeigt wurde — *o*-Dinitrocyandibenzyl als Hauptproduct auftritt.

Zum Schluss habe ich noch auf jenen gelben Körper C zurückzukommen, welcher bei der Reindarstellung des *o*-Dinitrocyandibenzyls vermöge seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol und Benzol isolirt wurde. Auch die Entstehung dieser Substanz bei der Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches *o*-Nitrobenzylchlorid wird im Lichte der folgenden Synthese leicht verständlich; er bildet sich dabei aus *o*-Dinitrocyandibenzyl und noch unverändertem *o*-Nitrobenzylchlorid unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Wasser im Sinne der Gleichung:



Denn es gelang, das nämliche Product in fast quantitativer Ausbeute aus diesen Componenten zu erzeugen. Dieselben wurden im Verhältniss gleicher Molecüle unter Zusatz von kohlenurem Kalium in alkoholischer Lösung gekocht; nach kurzer Zeit scheiden sich an der

Kolbenwandung schwefelgelbe, glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen ab, theilweis mit so schön ausgebildeten Flächen, dass sie direct der krystallographischen Messung zugänglich sind; aus 5 g der Dibenzylverbindung und 3 g Chlorid hatten sich 6.5 g abgeschieden, der geringe Rest bleibt in Alkohol gelöst. Man giesst, ohne zu filtriren, in Wasser, krystallisirt das Unlösliche 2—3 Mal aus Eisessig um und gewinnt so die nämlichen schwefelgelben Prismen<sup>1)</sup>, welche früher als Nebenproduct C erwähnt worden sind.

Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse führte zur Formel  $C_{22}H_{14}N_4O_5$ .

- I. 0.1239 g gaben 0.2901 g Kohlensäure und 0.0428 g Wasser.
- II. 0.1612 g gaben 0.3778 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
- III. 0.1064 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei 6.5° und 725 mm.
- IV. 0.1985 g gaben 24 ccm Stickstoff bei 8.1° und 717 mm.

Ber. für $C_{22}H_{14}N_4O_5$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 63.77	63.85	63.92	—	—	
H 3.38	3.83	3.85	—	—	»
N 13.53	—	—	13.8	13.76	»

Der Schmelzpunkt ist 190.5°; die Substanz löst sich schwierig in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt in glasglänzenden, dicken Prismen. In der Kälte verhält sie sich gegen Alkalien und Säuren indifferent, beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht eine gelbe, alkalilösliche Substanz.

Die Formel dieses Körpers  $C_{22}H_{14}N_4O_5$  sowohl, in dem wahrscheinlich auch das Product einer intramolecularen Oxydation vorliegt, als auch die des anderen ebenfalls als Nebenproduct bei Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid isolirten Körpers  $C_{15}H_9N_3O_3$  sind natürlich nur mit Vorbehalt zu geben, da ihre einzige Grundlage die analytischen Zahlen sind, zu welchen noch die Bestätigung durch anderweitige Reactionen hinzutreten musste.

Auch die krystallographische Untersuchung dieser beiden Körper, welche leicht in messbaren, flächenreichen Krystallen zu erhalten sind, hat Hr. Dr. Übecke in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> Dieselbe Substanz wurde natürlich auch bei Digestion alkoholischer Lösungen von *o*-Nitrobenzylchlorid und *o*-Nitrobenzylcyanid mit kohlensaurem Kalium erhalten, da hierbei intermediär (s. oben) *o*-Dinitrocyandibenzyl auftritt.