

**237. Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre:
Ueber eine neue Bildungsweise von aromatischen
Nitrilen.**

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bekanntlich ist die Condensation von Aldehyden und Keton-säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als das Endresultat zweier Vorgänge aufgefasst worden, indem das erste Stadium dieser Reaction eine der Aldolbildung entsprechende Polymerisation darstellt, wobei ein secundäres Carbinol entsteht, und nun das Condensationsmittel auf die entstandene Verbindung und den Kohlenwasserstoff unter Wasserentziehung einwirkt. Diese Auffassung ist durch die schon von v. Baeyer ¹⁾ beobachtete Wasserentziehung aus Gemischen von Carbinolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unterstützt worden, sowie dadurch, dass später V. Meyer und Wurster ²⁾ aus Benzylalkohol und Benzol das Diphenylmethan, und Hemilian ³⁾ aus Diphenylcarbinol und Benzol das Triphenylmethan darstellten, und namentlich dass man in gewissen Fällen die Bildung von solchen intermediären Zwischenproducten constatirt hat. Es schien uns möglich auch die durch Addition von Blausäure auf Aldehyde und Ketone entstehende Hydroxynitrile, welche als Carbinolderivate aufgefasst werden können, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu condensiren, wodurch man zu einer neuen Synthese von aromatischen Nitrilen gelangen würde. Die folgenden Versuche mit Mandelsäurenitril und verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass in der That diese Synthese mit Leichtigkeit ausführbar ist.

Es wurde zuerst versucht, das Diphenylacetonitril darzustellen und zu diesem Zwecke haben wir zu einem Gemisch von einer Lösung von einem Theile Mandelsäurenitril und zwei Theilen Benzol etwa ein Theil Phosphorpentoxyd zugesetzt; und, nachdem in der Kälte keine Einwirkung stattfand, auf dem Wasserbade während 5 Stunden erwärmt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser gewaschen, behufs Entfernung der Phosphorsäure, und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Eine bedeutende Menge, durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd auf Mandelsäurenitril allein entstandener Verbindungen blieben als in Benzol unlösliche stark gefärbte Harze zurück, während der Destillationsrückstand der filtrirten Benzollösung durch Destillation im Vacuum etwa ein Drietheil der angewandten Menge Mandelsäurenitrils an einem gelblichen Oele lieferte, das bald nachher erstarrte. Unter 45 mm ging die Verbindung gegen 200° über und schmolz nach

¹⁾ Diese Berichte VI, 221.

²⁾ Diese Berichte VI, 963.

³⁾ Diese Berichte VII, 1203.

einigen Krystallisationen aus Ligoïn bei 72°. Anschütz und Romig¹⁾ haben durch Erhitzen von Cyanquecksilber mit Diphenylbromäthan ebenfalls das Diphenylessigsäurenitril dargestellt und denselben Schmelzpunkt beobachtet.

Unter ganz ähnlichen Bedingungen wurde der Versuch mit einem Gemisch von Mandelsäurenitril und Toluol ausgeführt und er nahm auch einen entsprechenden Verlauf. Nach Entfernung des Toluols destillirte bei 40 mm Druck gegen 240° eine gelbliche Flüssigkeit die ebenfalls bald erstarrte und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 61° lieferte, die in absolutem Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Eine Verbrennung ergab folgende für Tolyphenylacetonitril stimmende Zahlen.

- I. 0.2096 g gab 0.6697 g Kohlensäure und 0.1294 g Wasser.
 II. 0.2819 g Substanz lieferte 16.5 cc Stickstoff bei 12° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_8H_5 \cdot \begin{matrix} <CN \\ C_6H_4 \end{matrix} \cdot CH_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	86.95	86.90	— pCt.
H	6.28	6.84	— „
N	6.77	—	6.90 „

Dieselbe Verbindung ist schon von Neure²⁾ auf eine umständliche Weise gewonnen worden, indem er Chlorphosphor auf Paraphenyltolylessigsäureamid einwirken liess, mit dem Unterschied, dass der Schmelzpunkt derselben von ihm zu 59° angegeben wurde.

Um die bedeutende Verharzung, die sich bei den beschriebenen Condensationen zeigt zu verringern, haben wir als wasserentziehendes Mittel Zinntetrachlorid benutzt, und auf diese Weise kann man in der That eine bedeutend bessere Ausbeute erzielen. Zu einer Lösung von Mandelsäurenitril in Toluol, in molecularen Verhältnissen, wurde die Hälfte am Gewichte von Zinntetrachlorid zugesetzt und das Gemisch färbte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur stark dunkel; die Reaction wurde aber durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, wobei sich nur eine ganz geringe Entwicklung von Blausäure bemerkbar machte. Das Ganze wurde in Wasser gegossen und nach Zusatz von etwas Aether getrennt. Durch Destillation des Aetherrückstandes im Vacuum wurden neben unverändertem Toluol und etwas Benzaldehyd etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute von Tolyphenylacetonitril als schwach gefärbtes, bald erstarrendes Oel gewonnen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 349.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 149.

Zur Bereitung der Säure haben wir das Nitril mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, wobei aber nach 12 Stunden noch keine Verseifung stattgefunden hatte. Letztere Operation gelingt, wenn das Nitril während 6 Stunden mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler erwärmt wird. Nach Entfernung des Alkohols und Zusatz von Wasser fällt beim Ansäuern ein roth gefärbtes Oel aus, welches wir zur Reinigung in Ammoniak lösten und durch Zusatz von Chlorbaryum in das fast unlösliche Baryumsalz der Tolyphenyllessigsäure verwandelten. Durch Krystallisation aus Alkohol kann es, wie Zincke ¹⁾ beschreibt, leicht gereinigt werden; eine Krystallwasserbestimmung, die 2 Mol. Krystallwasser ergab, stimmt mit den Angaben von Zincke überein.

0.2203 g Substanz gaben 0.0145 g Wasser.

Ber. für C ₂₈ H ₂₄ O ₄ Ca 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 6.84	6.59 pCt.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure gewinnt man die entsprechende Säure von Neuem als Oel, das in kurzer Zeit fast vollständig fest wird. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol erhielten wir die Verbindung rein mit dem schon von Zincke gefundenen Schmelzpunkt 115°.

Wir versuchten ferner Mandelsäurenitril mit Mesitylen zu condensiren und zwar so, dass auf 3 Theile Nitril 2 Theile Mesitylen und 1 Theil Zinntetrachlorid, während 6 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurden. Durch Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasserdampf wurde unverändertes Mesitylen entfernt, das aus dem Rückstand gewonnene Oel, etwa 40 pCt. der theoretischen Menge, wurde bei 40 mm Druck zwischen 220° und 230° destillirt. Das Destillat erstarrt sogleich und wurde durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin und verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Prismen erhalten, die constant bei 91° schmolzen.

Die folgende Verbrennung stimmt mit Phenyltrimethylphenylacetonitril überein.

Ber. für C ₆ H ₅ —CH $\left\langle\begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array}\right.$	Gefunden
C 86.80	86.57 pCt.
H 7.23	7.48 »

Mit Naphtalin und Mandelsäurenitril geht die Condensation viel leichter vor sich als mit Benzol oder Toluol. Um das Phenylnaphtylacetonitril darzustellen, haben wir zuerst Phosphorpentoxyd auf das blosse Gemisch der beiden Körper einwirken lassen, aber es

¹⁾ Diese Berichte X, 937.

fand eine starke Blausäure-Entwickelung unter tiefgehender Verharzung statt. Wir haben daher das Nitril wie das Naphtalin in Chloroform gelöst und nach Zusatz des Phosphorpenoxyds während sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser behandelt und zur Trennung von den harzigen Nebenproducten mit Aether ausgeschüttelt; der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb, wurde im Vacuum rectificirt, wo, nachdem unverändertes Naphtalin übergegangen war, unter 45 mm Druck ein gelbes dickflüssiges Oel bei 280° ohne Zersetzung destillirte. Im Exsiccator erstarrte das ganze Destillat nach kurzer Zeit und die Masse wurde zur Reingewinnung aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten das neue Nitril auf diese Weise in schönen farblosen Prismen, die bei 97° schmolzen. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform, weniger löslich in Aether und fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Durch folgende Verbrennung wird die Zusammensetzung als Naphtylphenylacetonitril bestätigt.

0.2295 g gaben 0.7481 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_{10}H_7 \end{matrix}$		Gefunden
C	88.88	89.33 pCt.
H	5.76	5.69 »

Selbst unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute immer noch gering und geht nicht über 10 bis 12 pCt. der Theorie. Wurde dagegen Zinntetrachlorid als Condensationsmittel in Anwendung gebracht, so gelangten wir zu weit günstigeren Resultaten. Das Naphtalin wurde in Chloroform gelöst, dieselbe Menge Mandelsäurenitril zugefügt und mit der Hälfte des Gewichtes Zinntetrachlorid versetzt. Das Ganze erwärmte man während zehn Stunden auf dem Wasserbade, behandelte dann behufs Entfernung unveränderten Naphtalins und etwas gebildeten Benzaldehyds mit Wasserdampf und zog den Rückstand mit Aether aus. Wir gewannen auf diesem Wege 40 bis 45 pCt. der Theorie eines rothbraunen sehr dicken Oeles, das unter 38 mm Druck fast vollständig zwischen 271° bis 274° als gelbliche schön grünfluorescirende Flüssigkeit überging; sobald alles fest geworden war, reinigten wir das Product wie oben angegeben, durch Krystallisation aus Alkohol.

Die Verseifung dieses Naphtylphenylacetonitrils gelingt durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali, und zwar kamen auf einen Theil Nitril zwei Theile Kalihydrat in Anwendung. Versetzt man die noch heisse Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Kaliumsalz der Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Aus der wässerigen Lösung des

Salzes fällt beim Ansäuern rein weisse Naphtylphenylelessigsäure nieder, die nach Krystallisation aus Alkohol constant bei 141° schmilzt. Die Verbrennung dieser Säure gab folgende Zahlen:

0.1605 g Substanz gaben 0.4830 g Kohlensäure und 0.0770 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} COOH \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$		Gefunden
C	82.44	82.05 pCt.
H	5.33	5.34 „

Diese Säure bildet prismatische Säulen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind, weniger leicht in Benzol und gar nicht in Wasser.

Die hier mitgetheilte Synthese von aromatischen Nitrilen besitzt ein zweifaches Interesse, da sie gestattet, sonst sehr schwierig darstellbare Körper leicht in jeder Quantität zu erhalten und sie ermöglicht deshalb das Verhalten solcher Nitrile¹⁾ gegen Natrium leichter zu studiren.

Wir beabsichtigen die neuen Nitrile in dieser Beziehung zu untersuchen, sowie Versuche über die Condensation von anderen aromatischen, sowie auch fetten Hydroxynitrilen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen anzustellen, und möchten uns die weitere Ausarbeitung dieses Themas vorbehalten.

238. Julius Tafel: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridin- und Chinolinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Strychnin²⁾ machte sich mir der Mangel einer Methode fühlbar, die Derivate des Piperidins und des Tetrahydrochinolins glatt in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinkörper überzuführen. Einzelne derartige Uebergänge sind allerdings schon bekannt. So hat A. W. v. Hofmann³⁾ durch Destillation des Coniinchlorhydrats mit Zinkstaub Conyryn gewonnen und das Auftreten von Chinolin als Oxydationsproduct des Tetrahydrokörpers ist bei der Einwirkung einer Reihe von Oxy-

¹⁾ V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 250, 118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 268, 234.

³⁾ Diese Berichte XVII, 825.