

**328. P. Eitner und F. Krafft: Ueber den Mechanismus der Tricyanidbildung aus Nitrilen und Säurechloriden bei Gegenwart von Chloraluminium.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die Synthese der Tricyanide aus Nitrilen und Säurechloriden bei Gegenwart von Chloraluminium<sup>1)</sup> hat bisher noch in keinem Falle durch das Studium von Zwischenproducten aufgeklärt werden können. Wir möchten daher diese Lücke in den bezüglichen Versuchen durch die Mittheilung der nachfolgenden Beobachtungen ausfüllen. Dieselben beziehen sich auf eines der ältesten Tricyanide, das Kyaphenin oder Triphenyltricyanid,  $C_3N_3(C_6H_5)_3$ , das schon von zahlreichen Chemikern erhalten worden ist, ohne dass man bisher über eine bequeme und sichere Darstellungsmethode für diesen Körper verfügte.

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> wurde bereits hervorgehoben, dass sich Kyaphenin nicht ohne weiteres aus Benzoylchlorid, Benzocyanid und Chloraluminium, entsprechend der Darstellung zahlreicher gemischter Tricyanide, aufbauen lasse: die Mischung der drei Körper erstarrte vielmehr nach dem Erwärmen grösstentheils zu einem gelbgrünen Krystallbrei, der beim Eintragen in Wasser nur äusserst wenig Kyaphenin, dagegen in erheblicher Menge das damals genauer untersuchte Dibenzamid,  $(C_6H_5 \cdot CO)_2NH$ , ergab. Zu dieser Beobachtung können wir nunmehr hinzufügen, dass der gelbe Körper nach dem Mischen mit Chlorammonium und nochmaligem mehrstündigen Erhitzen auf  $100-140^\circ$  Kyaphenin in reichlicher Ausbeute liefert: er erscheint hiernach als ein Zwischenproduct der Kyapheninsynthese, und in der That führte seine nähere Untersuchung zu Resultaten, welche die Aufklärung des Processes in sehr einfacher Weise gestatten.

Das Material zur Untersuchung wurde in folgender Weise erhalten: Der gelbgrüne Krystallbrei, wie derselbe durch achtstündiges Erwärmen einer Mischung von 2 Theilen Benzocyanid, 1 Theil Benzoylchlorid und 1 Theil Chloraluminium entsteht, wurde in einem Mörser rasch mit wenig vollkommen wasserfreiem Chloroform zerrührt, in einen Scheidetrichter gebracht und hier mit ca. dem dreifachen Gewicht Chloroform durchgeschüttelt. Bei ruhigem Stehen sammelte sich nun auf der Oberfläche eine ziemliche Menge gelber, prachtvoll glänzender, prismatischer Krystalle, während ein grauer Schlamm von Thonerdeverbindungen zu Boden sank und das Chloroform über-

<sup>1)</sup> F. Krafft und A. v. Hansen, diese Berichte XXII 803; F. Krafft und G. Koenig, diese Berichte XXIII, 2382.

<sup>2)</sup> F. Krafft, diese Berichte XXIII, 2389.

schüssiges Benzonitril und Benzoylchlorid aufnahm. Durch Ablassen des Sediments und wiederholtes Durchschütteln mit frischem Chloroform konnten die Krystalle von den Verunreinigungen befreit werden. Sie wurden schliesslich auf einem Filter gesammelt, abgesaugt, kurze Zeit bei ca. 100° und sodann vollständig im luftverdünnten Raum getrocknet. Da die Substanz äussert hygroskopisch ist und sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft alsbald zersetzt, sind alle diese Operationen unter den nöthigen, theilweise etwas umständlichen Vorsichtsmaassregeln auszuführen.

Das getrocknete Product stellt eine Masse feiner gelber Krystalle dar, die bei höherer Temperatur nicht scharf, sondern nur theilweise und unter Zersetzung schmelzen. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind sie nahezu unlöslich; aus Benzonitril kann man sie umkrystallisiren; durch Wasser und Alkohol werden sie sofort zersetzt.

Analysirt wurde ein in vorstehender Weise gereinigtes, aber nicht umkrystallisirtes, unter der Loupe vollkommen homogen erscheinendes Präparat.

0.2039 g gaben 0.3881 g Kohlendioxyd und 0.06675 g Wasser.

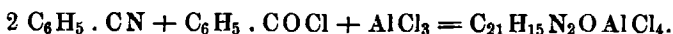
0.3374 g gaben 16.5 cc. Stickstoff bei 15° und 745 mm Druck.

0.17375 g gaben nach der Verbrennung durch Salpetersäure 0.2026 g Chlorsilber.

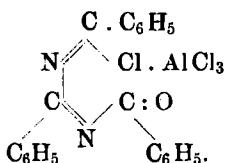
0.24875 g gaben nach der Verbrennung durch Salpetersäure 0.03152 g Thonerde.

	Gefunden:	Procente	Atom- verhältnisse:	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OAlCl <sub>4</sub>
		Atomgewichte		
C	51.909 pCt.	4.336	21.12	52.49 pCt.
H	3.646 »	3.645	17.75	3.13 »
N	5.61 »	0.401	1.95	5.85 »
Cl	28.836 »	0.815	3.97	29.55 »
Al	6.722 »	0.248	1.21	5.65 »
O	3.277 »	0.205	1.00	3.33 »

Die empirisch gefundene Formel des Reactionsproductes aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium wäre somit C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OAlCl<sub>4</sub>. Erwägt man die Schwierigkeiten, die sich der Reinigung und Analyse eines so hygroskopischen und zersetzlichen Körpers entgegenstellen, so wird man einen derartigen Analysenbefund nicht ohne Misstrauen ansehen können. Die Bedenken werden jedoch beträchtlich verringert durch die weitere Ueberlegung, dass die erhaltene empirische Formel sehr nahezu übereinstimmt mit der eines Additionsproductes der genannten Ingredientien im Reactionsgemisch. Man hat die einfache Bildungsgleichung:



Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die gefundenen Procentzahlen mit den für die Formel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OAlCl}_4$ , berechneten in vollkommen befriedigender Weise überein. Hält man an dieser Molecularformel fest, so ist wohl zunächst kaum eine andere Constitutionsformel denkbar, als die nachstehende:

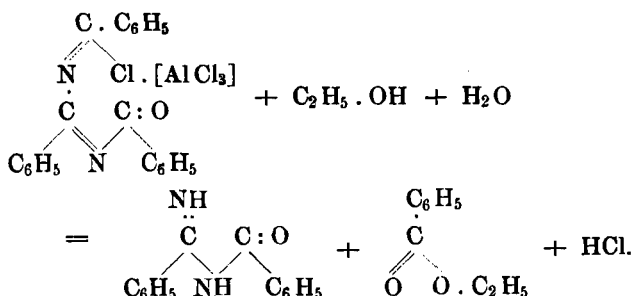


Dass aus einem solchen Producte bei der Zersetzung mit Wasser sich Dibenzamid  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$  bilden kann, sieht man auf den ersten Blick. Ebenso wird durch die im Folgenden beschriebene Spaltung des Körpers mittelst Weingeist, bei welcher Imidodibenzamid  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NH})$  und Benzoësäureäthylester entsteht, diese rationelle Auffassung ganz wesentlich gestützt.

Ein Gramm der gelben Krystalle wurde in eiskalten Alkohol eingetragen, worauf die Substanz sofort unter Entfärbung und schwacher Wärmeentwicklung zerging. Der nach Zusatz von Wasser und Ammoniak verbleibende Niederschlag wurde abfiltrirt und getrocknet, hierauf demselben die darin enthaltene organische Base durch Alkohol entzogen und aus dieser Lösung mit Wasser ausgefällt. Die Base wurde sodann abfiltrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei Spuren von Kyaphenin zurückblieben, und aus dem Filtrat durch Ammoniak niedergeschlagen. Nach dem Trocknen lag der Schmelzpunkt des so gereinigten Imidodibenzamids sofort scharf bei  $104^\circ$ .

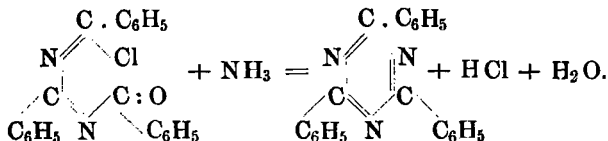
Die Operation wurde mit dem nämlichen Ergebniss wiederholt, indem jedesmal an Stelle des Ammoniaks verdünnte Natronlauge angewandt wurde. Uebereinstimmend resultirten aus je einem Gramm der gelben Krystalle 0.2 g Imidodibenzamid; glatte Spaltung vorausgesetzt, können sich 0.46 g bilden, wovon jedoch viel bei der Reinigung verloren gehen muss. Die Zusammensetzung der Base wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt und der Körper auch noch durch seine Ueberführbarkeit in Dibenzamid beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure identificirt. — Als zweites Spaltungsproduct erhält man Benzoësäureäthylester, der sich leicht als Oel mit den bekannten charakteristischen Eigenschaften isoliren lässt.

Die Spaltung bestätigt die obige Formel des Additionskörpers vollständig und lässt sich im Wesentlichen durch folgendes Schema wiedergeben, wobei  $\text{AlCl}_3$  unberücksichtigt bleiben kann:



Nachdem die Zusammensetzung und rationelle Formel der gelben Krystalle mit Sicherheit festgestellt war, erwies es sich als ein leichtes, dieselben als Material zur Kyaphenindarstellung zu verwerthen. Ein erster Condensationsversuch mit zufriedenstellendem Ergebniss wurde durch Eintragen der gelben Krystalle in gesättigtes alkoholisches Ammoniak ausgeführt. Hierzu rührten wir 2 g des reinen Materials mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak unter Eiskühlung zusammen, wobei mässige Erwärmung auftrat und die gelbe Färbung des Pulvers verschwand; nach einigem Stehenlassen wurde Wasser zugesetzt, filtrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gewaschen und getrocknet.

Das rückständige Kyaphenin wurde sodann in kochendem Alkohol gelöst, durch Wasser ausgefällt und nach dem Filtriren mit Aether gewaschen. So resultirten 0.3 g des reinen Tricyanids vom Schmelzpunkt 232—233°. Die Ausbeute bleibt im gegebenen Falle bedeutend hinter der theoretischen möglichen zurück, weil nicht nur das Ammoniak die gelben Krystalle unter Zuführung des dritten Stickstoffatoms zu Kyaphenin condensirt, sondern nebenher auch der Alkohol in der oben beschriebenen Weise spaltend wirkt. Wir wiederholten daher den Versuch, indem wir die gelbgrüne Krystallmasse, ohne sie mit Chloroform zu reinigen, nicht mit alkoholischem Ammoniak, sondern mit Chlorammonium condensirten, und erhielten dabei ein bezüglich der Ausbeute weit günstigeres Resultat. Für den Condensationsvorgang hat man das folgende, möglichst einfach geschriebene Schema:



Die Kyaphenindarstellung gestaltet sich hiernach zu einer äusserst einfachen Operation, die man zweckmässig in folgender Weise ausführt: Man mischt 15 Theile Benzonnitril mit 8 Theilen Benzoylchlorid und 9 Theilen trockenem gepulverten Chlorammoniums; hierzu fügt

man unter guter Eiskühlung 8.5 Theile nicht zu fein zerriebenen Chloraluminiums. Durch zeitweises Herausnehmen der Mischung aus dem Eis und Umschütteln geht das Chloraluminium unter schwacher Erwärmung in Lösung. Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit, in welcher das Chlorammonium suspendirt bleibt, wird dickflüssig und gelb. Nach 1—2 Stunden erhitzt man im Oelbad etwa 24 Stunden lang unter allmählicher Temperatursteigerung von 90° bis auf 140° und hält sodann noch einige Zeit bei 140—150°. Beim Beginn der Erwärmung ist eine reichliche Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten, die allmählich mehr und mehr nachlässt und gegen Ende fast ganz verschwindet. Beim Erkalten erhärtet die Masse; man zerschlägt sie, trägt sie in kleinen Stückchen in Eiswasser ein, filtrirt nach mehrstündigem Stehen, wäscht mit Salzsäure und Wasser, sowie mit Aether, welcher das unangegriffen gebliebene Benzotrinitril entfernt. Nachdem man hierauf noch mit Natronlauge, Wasser und kaltem Alkohol behandelt hat, erhält man Kyaphenin vom Schmelzpunkt 230° in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der theoretisch möglichen. Vergrössert wird diese Ausbeute noch durch den im Benzotrinitril, Aether und Alkohol gelöst gebliebenen Antheil des Kyaphenins, der sich nach dem Verjagen der Lösungsmittel (Benzotrinitril siedet bei sehr tiefem Druck schon unterhalb 100°) gleichfalls leicht isoliren lässt.

Einmal aus Benzol umkrystallisirt schmolz das Kyaphenin bei 233—233.5° und hatte genau die verlangte Zusammensetzung.

0.22505 g gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 22.4° und 753.7 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_3N_3(C_6H_5)_3$
N	13.54	13.63 pCt.

Es ergibt sich nun zunächst die weitere Frage, in welcher Weise die in zahlreichen Fällen beobachtete Entstehung von gemischten Tricyaniden aus Nitrilen, Säurechloriden und Chloraluminium ohne die Gegenwart von Chlorammonium möglich ist, wenn man auch hier einen ähnlichen Reactionsverlauf annimmt, wie er sich beim Kyaphenin experimentell hat nachweisen lassen. Der Stickstoff wird dann unstrittig vom Nitril geliefert, das für das Zustandekommen der Reaction zunächst partiell verseift und in das Amid oder Ammoniak Salz der entsprechenden Säure übergeführt werden muss. Das hierzu nöthige Wasser ist stets in den käuflichen Materialien vorhanden. Da dasselbe bei der zum Tricyanid führenden Condensation immer wieder zurückgebildet wird, wie aus dem oben gegebenen Condensationsschema ersichtlich ist, so genügen schon sehr geringe Mengen von Wasser zur Darstellung von verhältnissmässig grossen Quantitäten der Tricyanide. Unbeschränkt kann jedoch dieser Vorgang nicht wohl sein, da sowohl das Säurechlorid, als auch das Aluminiumchlorid

allmählich immer mehr von dem Wasser binden und so für die Reaction wirkungslos machen wird.

Die im Vorstehenden ausgesprochene Hypothese wird gestützt durch die Beobachtung, dass mit sorgfältig gereinigten Materialien nur sehr wenig Tricyanid entsteht, solches sich dagegen reichlich bildet, wenn Wasserdampf in beschränkter Menge zu dem Reactions-gemisch hinzutreten kann. —

Es ist an dieser Stelle noch eine Thatsache zu erwähnen, die zuerst von einem von uns in Gemeinschaft mit G. König gelegentlich der Darstellung von Methyl-diphenyltricyanid,  $C_3N_3(CH_3)(C_6H_5)_2$ , beobachtet worden ist. Das Reactions-gemisch, bei welchem eine grössere Menge von Acetylchlorid angewandt worden war, als gewöhnlich, zeigte sich nach dem Erstarren durchsetzt von grossen prismatischen, gelben Krystallen, welche durch Waschen mit Acetylchlorid möglichst vollständig von den anhaftenden Verunreinigungen befreit wurden. Nach dem Trocknen stellte der Körper eine tiefgelbe, hygroskopische Krystallmasse dar, die bei höherer Temperatur allmählich und unter Zersetzung schmolz. In Eiswasser eingetragen lieferte sie nicht, wie man nach Analogie der oben beschriebenen Reaction erwarten sollte, ein Diamid, sondern es entstand als ausschliessliches in Wasser unlösliches Product Methyl-diphenyltricyanid, während Thonerde in Lösung ging.

Nachdem wir den Mechanismus der Tricyanidsynthese beim Kypaphenin erkannt hatten, konnten wir nicht mehr daran zweifeln, dass die eben beschriebenen gelben Krystalle kein Zwischenproduct der zum Methyl-diphenyltricyanid führenden Reaction darstellen; man sieht vielmehr sofort, dass in denselben eine Doppelverbindung des fertig gebildeten Tricyanids mit Aluminiumchlorid vorliegt. Es hat sich das auch durch folgenden Versuch bestätigen lassen:

1 Theil frisch sublimirten Chloraluminiums wurde in ca. 15 Theilen reinen Acetylchlorids unter Eiskühlung gelöst und in diese Lösung 1 Theil fein gepulverten Methyl-diphenyltricyanids eingetragen. Dasselbe löste sich sofort unter schwacher Erwärmung auf. Die klare, tief gelb gefärbte Lösung schied nach einiger Zeit beim Erkalten prächtige gelbe, etwas grünlich schimmernde Krystallnadeln der entstandenen Doppelverbindung aus. Dieselben wurden nach einigen Stunden auf ein Filter gebracht, rasch mit Acetylchlorid gewaschen, abgesaugt und im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet. Der trockne Körper riecht an der Luft nach Salzsäure, ist äusserst hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser in seine Componenten. Bei der Analyse zeigte sich, dass der Körper zu leicht zerfällt, um sichere Anhaltspunkte für seine Zusammensetzung zu liefern; trotzdem konnte festgestellt werden, dass er auf 1 Mol. Tricyanid 1 Mol. Aluminiumchlorid gebunden enthält.

Weit schwieriger, als mit dem gemischten Tricyanid, lässt sich eine analoge Verbindung mit dem bereits fertig gebildeten Kyaphenin erhalten; indessen wurden einige Erscheinungen beobachtet, welche die Annahme ihrer Existenz rechtfertigen. Für die Erklärung der Tricyanidbildung haben aber derartige Doppelverbindungen nur untergeordnetes Interesse.

Die Frage nach der Entstehung des Methyldiphenyltricyanids bleibt somit für den Augenblick, trotz aller Wahrscheinlichkeit ihrer Lösung im obigen Sinne, noch eine offene. Wir müssen dies betonen, nachdem neuerdings Pinner<sup>1)</sup> einen bestimmten Mechanismus für diesen Fall in Vorschlag gebracht hat, veranlasst durch die von ihm gegebene Richtigstellung seiner früheren Arbeiten über die sogenannten »Imidine« (aus Essigsäureanhydrid und Amidinen), speciell durch den Nachweis, dass sein »Dibenzimidin«,  $C_{14}H_{13}N_3$ , Schmp. 108—109°, nichts anderes ist, als Methyldiphenyltricyanid,  $C_{16}H_{13}N_3$ , Schmp. 110°, wie es Krafft und v. Hansen<sup>2)</sup> zuerst rein dargestellt und richtig charakterisirt haben.

Wir halten die von Pinner für die Bildung des Methyldiphenyltricyanids (von ihm »Diphenylmethylcyanidin« genannt) aus Benzotrinitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium vorgeschlagene Erklärung zwar keineswegs für unmöglich<sup>3)</sup>, müssen aber hierzu bemerken, dass nach unseren bisherigen eingehenden Beobachtungen gerade das Benzoylbenzamidin oder Imidodibenzamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$ , nicht als ein Zwischenproduct, sondern als ein Spaltungsproduct von solchen wesentlichen Zwischenproducten der fraglichen Tricyanidsynthese erscheint.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

1) Diese Berichte XXV, 1626.

2) Diese Berichte XXII, 803.

3) Vergl. F. Krafft und H. Karstens, diese Berichte XXV, 454.