

## 172. Roland Scholl und Wilhelm Nörr:

## Ueber die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.

(Eingegangen am 7. April.)

Von Friedel und Crafts wissen wir, dass beim Einleiten von Chlorcyan in ein schwach erwärmtes Gemisch von Benzol mit Aluminiumchlorid kleine Mengen von Benzonitril, wahrscheinlich neben Spuren von Nitrilen mehrbasischer Säuren, entstehen, während der grösste Theil des Chlorcyans in Cyanurchlorid verwandelt wird, welches bei der eingehaltenen Versuchstemperatur nicht weiter zu reagiren scheint<sup>1)</sup>. Offenbar hat der wenig befriedigende Verlauf der Reaction im Verein mit den unerquicklichen Eigenschaften des Chlorcyans von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgehalten.

Nachdem das Bromcyan durch eine von dem Einen von uns vorgeschlagene Abänderung der früheren Vorschrift ein auch in grösserer Menge leicht zugänglicher Körper geworden ist<sup>2)</sup>, haben wir geglaubt, den von Friedel und Crafts gemachten Anlauf zur Synthese aromatischer Nitrile unter günstigeren Bedingungen und mit besserem Erfolge wiederholen zu können. Unsere Versuche haben aber in der Mehrzahl der Fälle zu anderen als den erwarteten Resultaten geführt.

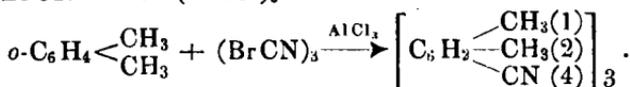
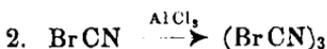
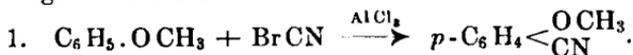
Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe bilden sich nämlich als Hauptproducte Derivate des Tricyanwasserstoffs oder Kyanidins, während Nitrile und daneben monobromsubstituirte Kohlenwasserstoffe nur in untergeordneter Menge entstehen. Nur beim Anisol, und das gilt wahrscheinlich auch für andere Phenoläther, hat sich das betreffende Kyanidin nach diesem Verfahren nicht bereiten lassen, hier wurden Anisnitril und *p*-Bromanisol in grösseren Mengen gebildet.

Der Angriffspunkt des Bromcyans ist in allen Fällen die Parastelle. Ist diese besetzt, wie im *p*-Xylol und Cymol, so tritt keine Reaction ein. Die Kyanidinderivate kann man sich auf zweierlei Weise entstanden denken: entweder durch Polymerisation von zunächst entstandenem Nitril oder aus intermediär gebildetem Cyanurbromid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction. Aluminiumchlorid wirkt sowohl auf Bromcyan als auch auf Benzonitril polymerisirend ein. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gering, an Cyanurbromid immerhin etwa zehnmal so gross wie an Kyaphenin. Auch erfolgt die Polymerisation des Bromcyans schon in verdünnter Lösung beim Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs, des Benzonnitrils aber erst bei 140—160°, sodass Letztere für die Kyapheninbildung aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid, welche schon beim Siedepunkte des Benzols ver-

<sup>1)</sup> Ann. de chimie (6) 1, 528.<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1822.

läuft, kaum in Betracht kommen kann. Man ist daher bezüglich des Verlaufs dieser Reaction zu der Annahme berechtigt, dass primär gebildetes Cyanurbromid die Bildung des Kyaphenins vermittelt habe. Die dem entgegenstehenden kurzen Angaben von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> und von Klason<sup>2)</sup>, wonach Cyanurchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht in Reaction treten soll, sind wohl auf ungeeignete Versuchsbedingungen zurückzuführen.

Die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther kann sich also in folgenden drei Richtungen vollziehen:



Der letzte Process ist schon 1877, dem Entdeckungsjahre der Friedel-Crafts'schen Reaction, aber vor ihrem Bekanntwerden, ohne Aluminiumchlorid von Merz und Weith durchgeführt worden<sup>3)</sup>. Diese haben Bromcyan bei 200—250° auf Benzol und Naphtalin einwirken lassen und dabei Brombenzol und Bromnaphtalin erhalten.

### Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Benzol, dessen Trägheit im Vergleich mit seinen Homologen bei Reactionen mit Aluminiumchlorid bekannt ist, wird von Bromcyan und Aluminiumchlorid in der Kälte so gut wie garnicht angegriffen. In Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff hat es selbst nach 10-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur in ganz geringem Betrage reagirt, etwas reichlicher ohne Verdünnungsmittel. Im letzteren Falle konnten nach 6-stündigem Erhitzen auf den Siedepunkt des Benzols aus der Reactionsmasse durch Wasser eine feste und eine flüssige Verbindung, aber beide nur in kleinen Mengen abgeschieden werden, Erstere Kyaphenin, Letztere ein Gemisch von Brombenzol, vielleicht mit wenig Benzonitril. Das Brombenzol konnte wegen der geringen Menge nicht ganz rein erhalten werden. In der Fraction 153—155° fanden wir 47.59 pCt. Brom statt der berechneten 50.9 pCt.

Das Kyaphenin lässt sich durch Anwendung stärkerer Concentrationen auf folgende Weise in grösserer Menge gewinnen. 46 g Brom-

<sup>1)</sup> a. a. O.    <sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 82.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 756.

cyan werden im Erlenmeyer-Kolben am Rückflusskühler in 34 g Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst und in die im Wasserbade bei 50° gehaltene Lösung 60 g gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen, wobei Bromwasserstoff in reichlicher Menge entweicht. Nach 5-stündigem Erhitzen wird der zähe, braune Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt, das feste, öldurchtränkte Reactionsproduct abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol, hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt. Die Ausbeute an rohem Kyaphenin betrug 34 g. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurde es in farblosen Nadeln vom Schmp. 231—232° erhalten.

$C_{21}H_{15}N_3$ . Ber. C 81.5, H 4.8, N 13.6.

Gef. » 81.2. » 5.3, » 14.0.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure konnten wir es nach den Angaben von Radziszewsky<sup>1)</sup> in Lophin verwandeln.

Zur Entscheidung der Frage nach der Entstehung des Kyaphenins haben wir die Wirkung des Aluminiumchlorids auf Bromcyan und auf Benzonitril gesondert untersucht.

#### Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Eine concentrirte Lösung von Bromcyan in Schwefelkohlenstoff wurde am Rückflusskühler allmählich mit einer äquimolekularen Menge gepulverten Aluminiumchlorids versetzt und sodann noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Als wir das beim Erkalten erstarrte und vom Schwefelkohlenstoff durch Absaugen und Abpressen auf Thon befreite Reactionsproduct mit Eiswasser zersetzten, erhielten wir ein weisses Pulver, welches, mit Alkohol und Aether gewaschen, über 300° schmolz und durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in Cyanursäure verwandelt werden konnte, für welche in der Bildung des amethystfarbenen Kupferammoniumsalses ein scharfer Nachweis besteht. Das Reactionsproduct bestand somit aus Cyanurbromid. Die Ausbeute betrug  $\frac{1}{6}$  vom Gewichte des angewandten Bromcyans.

#### Benzonitril und Aluminiumchlorid.

Benzonitril und gepulvertes Aluminiumchlorid vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Verbindung, die durch Wasser wieder in die Componenten gespalten wird. Durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird diese Verbindung nicht verändert, durch sechsstündiges Erhitzen auf 140—160° und nachfolgende Einwirkung von Eiswasser erhält man dagegen eine kleine Menge Kyaphenin, während auch hier der grösste Theil des Benzonitrils unverändert

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1493.

zurückgewonnen wird und durch Wasserdampfdestillation von dem nicht flüchtigen Kyaphenin getrennt werden kann. Wir haben auf diesem Wege aus 10 g Benzonitril und 12 g Aluminiumchlorid 0.15 g Kyaphenin erhalten, dessen Schmelzpunkt, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Toluol, bei 231—232° lag.

Wie schon im einleitenden allgemeinen Theile ausgeführt worden ist, führt die vergleichsweise Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid einerseits auf Bromcyan, andererseits auf Benzonitril zur Annahme, dass das aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid erhaltene Kyaphenin aus primär gebildetem Cyanurbromid entstanden sei.

#### Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Toluol reagirt, wie zu erwarten, leichter als Benzol und konnte daher mit Schwefelkohlenstoff verdünnt zur Reaction gebracht werden. Eine Lösung von 5.7 g Bromcyan in 5 g Toluol und 5 g Schwefelkohlenstoff wurde auf dem siedenden Wasserbade langsam mit 7 g gepulverten Aluminiumchlorids versetzt und noch 5 Stdn. im Sieden erhalten, die erkaltete Masse mit Eiswasser versetzt, der ausgeschiedene feste Körper auf dem Filter gesammelt und wiederholt mit kaltem Alkohol digerirt. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Eindampfen in kleiner Menge ein nach Tolunitril riechendes Oel.

Das feste, röthlich-gelbe Hauptproduct der Reaction (3.3 g) wurde nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure durch Umkrystallisiren aus einem heissen Gemisch von 2 Th. Toluol mit 1 Th. Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche gegen 270° zu sintern begannen und bei 275—276° geschmolzen waren.

$C_{24}H_{21}N_3$ . Ber. N 11.97. Gef. N 12.34.

Zur Constitutionsbestimmung haben wir dieses polymere Nitril durch achtstündiges Erhitzen mit 25 Th. concentrirter Salzsäure auf 220° in die zugehörige Säure verwandelt. Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen und die aus Letzterem gewonnene Säure als *p*-Toluylsäure erkannt. Die Verbindung ist also *p*-Kyatolin und identisch mit dem von Glock<sup>1)</sup> aus *p*-Tolenylimidoäther erhaltenen Producte, dessen Schmelzpunkt sich unbestimmt als über 250° gelegen angegeben findet.

#### Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf *o*-, *m*- und *p*-Xylol.

##### 1. Kyan-*o*-xylin.

5 g *o*-Xylol in 5 g Schwefelkohlenstoff wurden wie beim Toluolversuche mit 5 g Bromcyan und 6.3 g Aluminiumchlorid zur Reaction gebracht und das Reactionsproduct durch Zerreiben mit Eiswasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2652.

zersetzt. Als Hauptproduct wurde auch hier, neben einer kleinen Menge nach Xylonitril riechenden Oeles, ein röthlich-braunes Pulver erhalten und nach mehrfachem Digeriren mit kaltem Alkohol und Waschen mit verdünnter Salzsäure (Ausbeute 3.5 g), durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen Nadelchen gewonnen, die bei 204° sinterten und bei 210° unter theilweiser Zersetzung geschmolzen waren.

$C_{27}H_{27}N_3$ . Ber. N 10.69. Gef. N 10.82.

Zur Constitutionsbestimmung wurde auch diese Verbindung in derselben Weise wie das *p*-Kyatolin verseift. Die erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 160°, konnte also nur die erwartete *p*-Xylylsäure (1.2.4-Dimethylbenzoëssäure) sein, deren Schmelzpunkt zu 163° angegeben ist, während die isomere  $\alpha$ -Hemellithylsäure (1.2.3-Dimethylbenzoëssäure) bei 144° schmilzt.

Durch Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf *o*-Xylol entsteht also ein Kyan-*o*-xylin und zwar Tri-*o*-xylylkyanidin von der Stellung  $CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 2 : 4$ .

## 2. Kyan-*m*-xylin.

Das in derselben Weise wie Kyan-*o*-xylin erhaltene, feste, braune Reactionsproduct (1.8 g aus 5 g *m*-Xylol) liess sich durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton mit Hülfe von Thierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 154—155° erhalten.

$C_{27}H_{27}N_3$ . Ber. N 10.69. Gef. N 11.04.

Bei der Verseifung durch Salzsäure im Rohre wurde eine Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol im Schmelzpunkt mit der 1.3.4-Dimethylbenzoëssäure (Schmp. 126°) übereinstimmte. (1.3.2-Dimethylbenzoëssäure schmilzt bei 98°, 1.3.5-Dimethylbenzoëssäure bei 166°.)

Das Product aus *m*-Xylol, Bromcyan und Aluminiumchlorid ist also ein Kyan-*m*-xylin und zwar Tri-*m*-xylylkyanidin von der Stellung  $CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 3 : 4$ .

Wie beim Toluol, so greift also auch beim *o*- und *m*-Xylol der Kyanidinrest des Cyanurbromids in die Parastellung zu einem Methylene ein. Dementsprechend haben wir *p*-Xylol und Cymol mit Bromcyan und Aluminiumchlorid nicht zur Reaction bringen können.

## Anisol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

In eine Lösung von 49 g Bromcyan in 50 g Anisol wurden am Rückflusskühler 62 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei einer Anfangstemperatur von 30°, die allmählich auf 65° erhöht wurde, im Verlaufe von 2 Stdn. eingetragen und die Temperatur sodann noch 2 Stdn. auf

65° erhalten. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser versetzt und die erhaltene Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt. Dabei schied sich ein fester, schwarzbrauner Körper aus, der vielleicht das Kyanidin des Anisols enthielt, aber wegen seiner geringen Menge und harzigen Beschaffenheit nicht untersucht werden konnte. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Aetherschicht wurden 40 g eines gelben Oels erhalten, welches nach wiederholter Destillation, neben einem kleinem Vorlaufe von Anisol, zwei Hauptfractionen lieferte, die eine von 215—220° (etwa 20 g), die andere von 250—260° (etwa 2 g).

a) Die tiefere Fraction siedete bei erneuter Destillation zum grössten Theile zwischen 215—217° (uncorr.) und erwies sich als *p*-Bromanisol, dessen Siedepunkt von Körner<sup>1)</sup> zu 223° (corr.) angegeben ist.

$C_7H_7BrO$ . Ber. C 44.8, H 3.7, Br 42.8.  
Gef. » 44.2, » 4.0, » 43.2.

Durch vierstündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 im Rohre auf 140° wurde die Verbindung in das entsprechende Phenol verwandelt, dieses mit Wasserdämpfen übergetrieben und dem mit schwefliger Säure entfärbten Destillate durch Aether entzogen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet, der Aether verjagt und der nach Bromphenol riechende Rückstand durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge verestert. Die Benzoylverbindung krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 108—109°. Denselben Ester haben wir aus der Fraction 235—236° des käuflichen *p*-Bromphenols durch Benzoyliren erhalten. Er bestand also zweifellos aus dem noch unbekanntem *p*-Bromphenylbenzoat.

$C_{13}H_9O_2Br$ . Ber. Br 28.87. Gef. Br 29.03.

b) Die höher siedende Fraction (250—260°) erstarrte in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einem Krystallbrei. Der vom anhaftenden Oel durch Abpressen auf Thon befreite feste Körper wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dann aus heissem Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. 58—59° erhalten und durch die weitere Untersuchung als Anisnitril erkannt. Der Schmelzpunkt des Anisnitrils ist von Henry<sup>2)</sup> zu 56—57°, von Miller<sup>3)</sup> zu 61—62°, der Siedepunkt von Henry zu 253—254° angegeben.

$C_8H_7NO$ . Ber. N 10.5 Gef. N 11.5.

Durch Erhitzen mit 20 Th. 25-procentiger Kalilauge und 10 Th. Alkohol haben wir das Nitril verseift, den unveränderten Rest durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 137, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 2, 667.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 2791.

Aether ausgezogen und die aus der alkalisch-wässrigen Lösung gefällte Säure, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 183° zeigte, mit Anissäure identificirt. Der Schmelzpunkt der Letzteren ist von Oppenheim und Pfaff<sup>1)</sup> zu 184.2° (corr.) angegeben.

Das von dem in der Kältemischung auskrystallisirten Anisnitril durch porösen Thon getrennte Oel wurde gleichfalls mit alkoholischem Kali verseift und daraus eine Rohsäure vom Schmp. 180°, also nahezu reine Anissäure, enthalten. Die Beimengung von Methyläthersalicylsäure (Schmp. 98.5°) — und damit von Salicylsäurenitrilmethyläther (Sdp. 265—266°) in dem unverseiften Oele — erscheint nach diesem Befunde so gut wie ausgeschlossen.

Als bei einem zweiten, nur mit 10 g Anisol durchgeführten Versuche das Aluminiumchlorid rascher in die Lösung eingetragen wurde, als bei dem eben beschriebenen Hauptversuche geschehen war, überwog die Menge des erhaltenen Anisnitrils die des *p*-Bromanisols bedeutend. Ein Kyanidderivat war aber auch in diesem Falle nicht entstanden.

Das Anisol stellt sich also bezüglich der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid in einen gewissen Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen, die als Hauptproducte Derivate des Kyanidins geliefert haben, während hier nur *p*-Bromanisol und Anisnitril erhalten wurden. An diesem Ergebnisse hat auch das Arbeiten in Schwefelkohlenstoffverdünnung wie bei den Benzolhomologen nichts geändert. Dieses abweichende Verhalten des Anisols ist vielleicht dadurch zu erklären, dass es leichter als die Benzolhomologen reagirt, und so das Bromcyan verbraucht ist, bevor sich daraus nennenswerthe Mengen von Cyanurbromid haben bilden können.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

### 173. M. Busch und P. Bauer: Ueber die Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns<sup>2)</sup> bereits mitgetheilt, dass die Reaction zwischen Hydrazin und Thiocarbanilid je nach den Versuchsbedingungen einen verschiedenartigen Verlauf nimmt. Wir haben mittlerweile diese Prozesse näher verfolgt und sind nun in der Lage, über Natur und Bildung der verschiedenen Reactionsproducte im Wesentlichen Aufschluss geben zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2815.