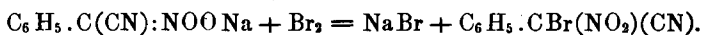


**646. Wilhelm Wislicenus und Robert Schäfer:  
Zur Darstellung von Benzoylcyanid.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

Es ist bereits an einigen Beispielen<sup>1)</sup> gezeigt worden, daß die Gruppierung  $\text{>C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{matrix}$  die Neigung hat, Brom und Stickoxyd abzuspalten und in die Ketogruppe überzugehen. Über den Umfang dieser Reaktion ist Näheres noch nicht bekannt, jedenfalls aber ist sie zur Darstellung von aromatischen Säurecyaniden geeignet. Die Anwendung von Chlor an Stelle von Brom scheint den Verlauf noch glatter zu gestalten, wie die nachstehenden Versuche zur Darstellung des Benzoylcyanids ergeben haben. Das Ausgangsmaterial ist das Benzylcyanid, welches durch Äthylnitrat und Natrium- oder Kaliumäthylat in sehr bequemer Weise in die Natriumverbindung des Phenyl-isonitro-acetonitrils<sup>2)</sup> übergeführt werden kann. Flürscheim<sup>3)</sup> hat dann nachgewiesen, daß dieses bei der Behandlung der wäßrigen Lösung mit der molekularen Menge Brom in ein Phenyl-cyanbrom-nitro-methan übergeht:



Das gelbe, stechend riechende Öl ist nach dem Genannten sehr zersetzlich, indem es bereits bei Wasserbadtemperatur rote Dämpfe entwickelt. Aus dem dunklen Rückstand hat er zwei farblose, krystallisierende Substanzen vom Schmp. 35° und 100—110° gewonnen, aber seither nicht näher untersucht. Die am 9-Bromnitrofluoren gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, diese Zersetzung zu studieren.

Wird das Phenyl-cyanbrom-nitro-methan gelinde erwärmt, so beginnt bei etwa 55° die stürmische Entwicklung brauner Dämpfe. Als der Versuch im getrockneten Kohlendioxidstrom durchgeführt wurde, konnte das Brom in einer mit unechtem Blattgold gefüllten Röhre absorbiert, das Stickoxyd im Eudiometer über Natronlauge aufgefangen und so jedes für sich identifiziert werden. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst, welcher bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine geringe Quantität einer krystallisierenden Substanz, dann aber in einer Kältemischung schöne, große Tafeln von Benzoylcyanid (Schmp. 32—34°) abschied. Die Aus-

<sup>1)</sup> W. Wislicenus und Waldmüller, diese Berichte 41, 3340 [1908]; W. Wislicenus und Elvert, diese Berichte 41, 4121 [1908].

<sup>2)</sup> W. Wislicenus und Endres, diese Berichte 35, 1757 [1902].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 329 [1902].

beute an letzterem betrug — auf die Natriumverbindung des Phenyl-isonitroacetonitrils berechnet — über 85% der Theorie. Die zuerst auskrystallisierte Substanz war nur in sehr geringer Menge (2.5% der Gesamtmenge des Benzoylcyanids) entstanden und verdankt ihre Entstehung einer untergeordneten Nebenreaktion. Aus Ligroin krystallisierte sie in glänzenden, etwas bräunlich gefärbten Blättchen vom Schmp. 112—115°. Da sie beim Kochen mit Wasser *p*-Nitrobenzoesäure (Schmp. 233—235°) liefert, so muß sie durch Wanderung der Nitrogruppe in den Benzolkern entstanden sein. Möglicherweise ist sie das *p*-Nitro-benzoylcyanid, dessen Schmelzpunkt allerdings Hausknecht<sup>1)</sup> zu 95° angibt. Er hat aber sein Präparat nur als erstarrtes Destillat in Händen gehabt und nicht durch Krystallisation gereinigt.

Phenyl-cyan-chlor-nitro-methan,  $C_6H_5.C.Cl(NO_2)(CN)$ .

Leitet man in die gekühlte, etwa 20-prozentige wäßrige Lösung des Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitrils Chlor ein, so wird ein Molekül davon aufgenommen. Man unterbricht die Reaktion, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln nach Chlor riecht. Währenddem scheidet sich das Phenyl-cyan-chlor-nitro-methan als leicht gelblich gefärbtes Öl ab, das mit Äther aufgenommen und in dieser Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird. Es mußte rasch nach dem Abdunsten analysiert werden, weil es sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit zersetzt.

0.2857 g Sbst.: 35.8 ccm N (17°, 746 mm). — 0.2739 g Sbst.: 0.2034 g AgCl.

$C_6H_5O_2N_2Cl$ . Ber. N 14.3, Cl 18.1.  
Gef. » 14.4, » 18.3.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbad spalten sich schon bei gelinder Temperatursteigerung stürmisch Chlor und Stickoxyd ab, und es bleibt reines Benzoylcyanid fast in der berechneten Menge (95% der Theorie) zurück. Ein Nebenprodukt wie bei dem entsprechenden Bromid war nicht entstanden. Das Benzoylcyanid wurde als schwach gefärbtes, in der Kälte in großen Tafeln krystallisierendes Öl von stechendem Geruch erhalten und zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 32—34°.

0.4281 g Sbst.: 1.1465 g  $CO_2$ , 0.1412 g  $H_2O$ . — 0.3275 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 742 mm).

$C_8H_5ON$ . Ber. C 73.3, H 3.8, S 10.7.  
Gef. » 73.0, » 3.8, » 10.5.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 328 [1889].

Mit Phenylhydrazin reagierte es unter Blausäure-Abspaltung und Bildung von Benzoylphenylhydrazin. Eine größere Menge wurde in Benzoylameisensäure verwandelt.

Im Gegensatz zu Chlor und Brom wirkt Jod nicht auf die wäßrige Lösung von Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitril ein.

---

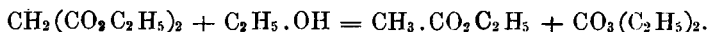
**647. Hermann Leuchs und Arthur Geserick:**  
**Über die Synthese und Umwandlungen des Phloroglucin-di-**  
**(tri)carbonsäureesters; über die Kondensation N-haltiger Ester**  
**und die Darstellung von Natriumcyanat.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. November 1908.)

Der von A. Baeyer<sup>1)</sup> synthetisch erhaltene vermeintliche Phloroglucintricarbonsäureester ist später noch einige Male untersucht worden. Aber stets ist der Ester als Tricarbonsäureester, sind seine Derivate mit einer Ausnahme als solche des Triesters angesehen worden. Erst Ch. W. Moore<sup>2)</sup> hat in einwandfreier Weise durch Analysen, Bestimmung des Molekulargewichts und der Äthylgruppen nachgewiesen, daß bei der Natrium-Kondensation des Malonesters der Dicarbonsäureester des Phloroglucins entsteht. Da diese Arbeit ziemlich unbekannt zu sein scheint und der Ester immer wieder als Tricarbonsäureester in der Literatur angeführt wird, möchten wir ausdrücklich auf ihr Ergebnis hinweisen.

Eine Beobachtung, die wir bei der Gewinnung des Esters gemacht haben, gibt die Erklärung für diesen Verlauf der Synthese. R. Willstätter<sup>3)</sup> hatte als Zwischenprodukt der Kondensation Acetontricarbonsäureester isolieren können und wohl auch Acetondicarbonsäureester, wie aus seiner Arbeit hervorzugehen scheint. Daneben hatte er das Auftreten einer beträchtlichen Menge Essigester konstatiert, der, wie er zuerst vermutete, nach folgender Gleichung sich durch die Wirkung des Natriumäthylats gebildet hatte:




---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3457 [1885].

<sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 19, 276. Journ. Chem. Soc. 85, 165.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1272 [1899].