

**288. Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf:
Kondensation von Oxalester mit *o*- und *p*-Xylylencyanid.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

Im vorletzten Heft dieser »Berichte« veröffentlicht Hr. O. Hinsberg¹⁾ »Synthetische Versuche mit *o*-Xylylencyanid«, welche sich teilweise mit Versuchen decken, die wir i. J. 1906 unternommen haben²⁾. Die Veröffentlichung war unterblieben, weil eine eingehendere Untersuchung geplant war.

Zur Darstellung der Xylylencyanide.

Die geringe Ausbeute an Cyaniden, die man häufig bei der Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Cyankaliumlösung auf Bromide erhält, beruht auf Nebenreaktionen. Im Falle des *o*- und *p*-Xylylencyanids konnten als krystallisationsverhindernde Nebenprodukte beträchtliche Mengen der Xylylen-diäthyläther,



nachgewiesen werden, die sich von den Cyaniden durch Wasserdampf-Destillation trennen ließen. Den *o*-Xylylen-diäthyläther erhielten wir als farbloses, angenehm riechendes Öl, das bei 246—248° siedete (738 mm Druck). Diese Eigenschaften stimmen zu den Angaben von Leser³⁾ über diesen Körper. Die alkoholisch-wäßrige Cyankaliumlösung hat mithin wie die alkoholische Kalilauge gewirkt, welche Leser auf *o*-Xylylenbromid einwirken ließ.

Der *p*-Xylylen-diäthyläther entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man das *p*-Xylylenbromid mit der berechneten Menge einer alkoholischen Kaliumäthylatlösung kocht; als öliges Nebenprodukt dagegen neben dem krystallisierenden *p*-Xylylencyanid, wenn *p*-Xylylenbromid mit alkoholisch-wäßriger Cyankaliumlösung erhitzt wird; in letzterem Falle besonders reichlich, wenn die Lösung an Alkohol recht konzentriert ist. Mit Wasserdampf destilliert der Äther über und erscheint als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 734 mm glatt bei 251—252° siedet.

0.1843 g Sbst.: 0.5001 g CO₂, 0.1508 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.2, H 9.3.

Gef. » 74.0, » 9.2.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 1360 [1910].

²⁾ Vergl. die Dissertation von Penndorf, Tübingen 1906.

³⁾ Diese Berichte **17**, 1825 [1884].

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht der Äther in das bekannte *p*-Xylylenchlorid über, das aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 98—99° erhalten wurde.

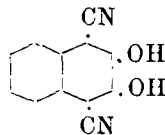
0.2395 g Sbst.: 0.4813 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.2180 g Sbst.: 0.3549 g AgCl.

C₈H₈Cl₂. Ber. C 54.9, H 4.6, Cl 40.5.

Gef. » 54.8, » 4.8, » 40.3.

Die Bildung der Äther bei der Darstellung der Cyanide kann man vermeiden, wenn man die Einwirkung des Cyankaliums recht rasch verlaufen läßt, wie dies bei der Darstellung des *p*-Brombenzylcyanids¹⁾ geschehen ist. In einem besonderen Versuch ist festgestellt worden, daß man z. B. an *o*-Xylylencyanid eine Ausbeute von gegen 80% der Theorie erhalten kann, wenn man das a. a. O. angegebene Verfahren einhält.

Die Xylylencyanide wurden mit Oxalester unter dem Einfluß von trockenem Natriumäthylat kondensiert. Das Verfahren war das gleiche, wie es zur Darstellung des Oxalessigesters²⁾ gedient hatte, nur wurde das Cyanid in Benzollösung, statt in Äther zu der ätherischen Oxalester-Natriumäthylat-Lösung hinzugegeben. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch Schütteln mit Wasser und Ansäuern der wäßrigen Schicht, welche die gebildeten Natriumverbindungen enthielt, bietet nichts Neues. Aus dem *o*-Xylylencyanid wurde bei Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat das nunmehr auch von Hinsberg dargestellte 2.3-Dioxy-1.4-dicyan-naphthalin,



in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Wendet man nur 1 Mol. Natriumäthylat an, so entsteht derselbe Körper in vermindelter Menge. Aus einem Gemisch von 1 Teil Alkohol mit 2 Teilen Wasser oder auch aus Eisessig umkrystallisiert, erscheint er in Form fast farbloser Nadeln, die beim Erhitzen gelb werden und bei 278—279° schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, welches im Exsiccator langsam fortgeht.

0.4641 g Sbst.: 0.0362 g H₂O (auf 110—115° erhitzt).

C₁₀H₆O₂N₂ + H₂O. Ber. H₂O 7.9. Gef. H₂O 7.8.

¹⁾ W. Wislicenus und Elvert, diese Berichte **41**, 4121 [1908]; vergl. auch Moore und Thompson, Journ. Chem. Soc. **93**, 175 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **246**, 315 (2) [1888].

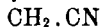
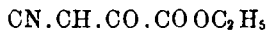
Nach Verlust des Krystallwassers lag der Schmelzpunkt bei 290—291°, wobei sich die Substanz unter Aufschäumen und Dunkel-färbung zersetzt..

0.1580 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.2264 g Sbst.: 26.4 ccm N (14.7°, 738.5 mm).

C₁₂H₆O₂N₂. Ber. C 68.6, H 2.9, N 13.3.
Gef. » 68.5, » 2.9, » 13.3.

Das Dicyan-dioxy-naphthalin ist häufig von einer schokoladen-braunen Verunreinigung begleitet, von der es nur durch oft wiederholtes Umkrystallisieren befreit werden kann. Die Eisenchlorid-Reaktion ist sehr intensiv. Hinsberg beschreibt sie als blau, während wir sie früher als im auffallenden Lichte fast undurchsichtig schwarz, in dünnen Schichten aber rotviolett fanden. Es hat sich herausgestellt, daß die Farbnuance von dem Verhältnis der Dicyan-dioxy-naphthalin-Menge zur Menge des zugesetzten Eisenchlorids abhängt. Sehr wenig Eisenchlorid ruft rotviolette Färbung hervor, eine größere Menge ein tintiges Dunkelblau. Damit hängt es auch zusammen, daß die wäßrigen Lösungen meist Blaufärbung und nur mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung einen rotvioletten Ton geben, denn das Naphthalinderivat ist in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich. Bei den leicht konzentrierter zu erhaltenden alkoholischen Lösungen gibt Eisenchlorid häufig zuerst nur rotviolette Färbung, die dann auf Zusatz von mehr Eisenchlorid blau wird oder aber, wenn von vornherein etwas mehr Eisenchlorid angewendet war, von selbst in blau umschlägt. Umgekehrt färbt sich die blaue Lösung auf Zusatz von mehr Dicyan-dioxy-naphthalin wieder rotviolett.

Das *p*-Xylylencyanid ist bei der Kondensation mit Oxalester natürlich nicht zu einem Ringschluß befähigt. Es entsteht der *p*-Xylylencyanid-monooxalester



Fügt man zu der trüben ätherischen Lösung, die man aus gleichmolekularen Mengen trockenem, grob gepulvertem Natriumäthylat und Oxalester mit viel Äther erhält, eine Benzollösung von 1 Mol. *p*-Xylylencyanid, so scheidet sich im Laufe von Stunden eine gelbe amorphe Natriumverbindung aus, die in Berührung mit Luft sich leicht dunkel färbt. Durch Schütteln mit Wasser geht sie in Lösung, durch Ansäuern unter Kühlung erhält man den freien Ester als flockigen Niederschlag.

Aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 2 Teile Wasser) krystallisiert er in farblosen, glänzenden, flachblättrigen Nadeln vom Schmp. 135—136°.

0.1140 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1062 g Sbst.: 10.8 ccm N (24°, 736 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. C 65.6, H 4.7, N 10.9.
Gef. » 65.7, » 4.9, » 11.1.

Der Ester gibt eine schwarzgrüne Eisenchlorid-Reaktion und eine braune Kupferverbindung. Mit 2 Mol.-Gew. Kali in alkoholischer Lösung gekocht, spaltet er sich in oxalsaures Kalium und *p*-Xylylencyanid. Kocht man ihn mit 25-prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflußkühler, so geht er unter Kohlensäure-Entwicklung langsam in Lösung. Beim Erkalten setzte sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag ab, der in Eisessig, Benzol, Chloroform fast unlöslich ist. Er wurde zur Reinigung mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und schmolz unter vorherigem Sintern bei 199—200°. Die Substanz ist frei von Stickstoff und jedenfalls die *p*-Phenylenessigsäure-brenztraubensäure, COOH . CH₂ . C₆ H₄ . ClI₂ . CO . COOH.

0.2892 g Sbst.: 0.6345 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₅. Ber. C 59.5, H 4.5.
Gef. » 59.8, » 4.5.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

Mit Benzoylchlorid und Pyridin gibt der *p*-Xylylencyanid-oxalester ein Benzoat, das aus wenig Alkohol in kleinen farblosen Prismen krystallisiert, die ohne Eisenchlorid-Reaktion sind und bei 99—101° schmelzen.

0.1811 g Sbst.: 0.4631 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.2765 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 741.2 mm).

C₁₂H₁₆O₄N₂. Ber. C 70.0, H 4.4, N 7.8.
Gef. » 69.7, » 4.7, » 7.8.

Löst man den Ester in viel heißem Alkohol, fügt die für 2 Moleküle berechnete Menge Wasser zu und leitet unter Eiskühlung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet neben etwas Salmiak eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, das nicht näher untersucht wurde. Nachdem die gelbe Lösung einige Stunden gestanden hatte und schließlich kurze Zeit erwärmt worden war, wurde durch viel Wasser das Hauptprodukt der Reaktion, ein krystallinischer gelber Niederschlag gefällt, der aus heißem Wasser in gelben Blättchen krystallisiert. Auch die eingedampfte Mutterlauge liefert noch etwas davon, sodaß die Ausbeute auf 75% der theoretischen Menge gebracht werden kann. Die Sub-

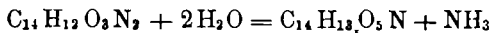
stanz schmilzt bei 180—181° zu einer trüben Flüssigkeit. Die Eisenchlorid-Färbung ist ein schmutziges Grün.

0.2139 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.2935 g Sbst.: 12.9 ccm N (14°, 736 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 61.1, H 4.7, N 5.1.

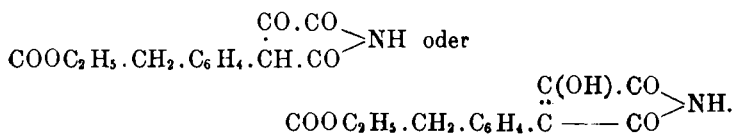
Gef. » 61.1, » 4.8, » 5.0.

Nach der Analyse ist die Substanz nach der Gleichung



entstanden.

Der Vorgang ist indessen nicht so einfach. Die Substanz ist *p*-Phenylenessigsäure-oxalessigsäure-imid bzw. *p*-Phenylenessigsäure-hydroxy-maleinimid,



Die beiden Cyangruppen des Ausgangsmaterials sind verseift worden, die eine zur Carboxylgruppe, die sich dann verestert hat, die andere zur Carbonamidgruppe, die unter Austritt von Alkohol zu einem Ringschluß Veranlassung gegeben hat. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aceton leicht löslich. Von Soda wird sie unter Kohlensäure-Entwicklung mit tiefgelber Farbe gelöst; aus sehr konzentrierten Lösungen scheidet sich ein lebhaft rotgefärbtes Natriumsalz ab, wie es auch durch alkoholisches Natron gewonnen werden kann.

Der Beweis für die oben angeführte Formel ließ sich durch analoge Behandlung des Phenyl-cyan-brenztraubensäureesters (I) mit Alkohol, 1 Mol. Wasser und Chlorwasserstoffgas führen. Genau in gleicher Weise waren gelbe Blättchen vom Schmp. 215—218° erhalten worden, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab.

0.2384 g Sbst.: 0.5538 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.3184 g Sbst.: 21.8 ccm N (20.5°, 727.5 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. C 63.5, H 3.7, N 7.4.

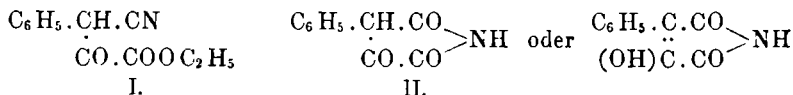
Gef. » 63.4, » 3.9, » 7.5.

Diese Substanz ist durch eine Untersuchung von Volhard und Henke²⁾, die sie auf einem weniger einfachen Wege erhalten haben, schon bekannt und als »Phenyl-hydroxy-maleinimid« (II) be-

¹⁾ E. Erlonmeyer, Ann. d. Chem. 271, 172 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 282, 72 [1894].

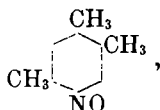
zeichnet worden. Auch sie ist gleichfalls durch die Bildung eines leuchtend roten Natriumsalzes ausgezeichnet und in völlig analoger Reaktion wie die Substanz aus *p*-Xylylencyanid-oxalester entstanden:



287. Eug. Bamberger: Über zwei polymere, starre Nitroso-pseudocumole.

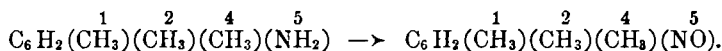
(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Daß gewisse *C*-Nitrosoverbindungen farblose, feste und farbige, häufig flüssige Modifikationen bilden, und daß der optische Unterschied auf Polymerie beruht, ist bekannt; dagegen scheint es nicht bekannt zu sein, daß *C*-Nitrosokörper auch in zwei starren, in Bezug auf Farbe und Schmelzpunkt verschiedenen Formen auftreten können. Ein derartiger Fall liegt beim Nitroso-pseudocumol,



vor¹⁾. Es erscheint einerseits in blaugrünen Blättchen oder durchsichtigen Tafeln, andererseits in farblosen Nadeln.

Die empfehlenswerteste Methode zur Darstellung des Nitrosocumols besteht in der Oxydation von Pseudocumidin mit Sulfoper-säure (Caros Reagens):



Nitroso-pseudocumol.

1700 ccm einer 9.92 g aktiven Sauerstoff enthaltenden, genau neutralisierten Caroschen Lösung werden nach Zusatz von 40 g (durch Dampf-Destillation und nachfolgende Krystallisation aus Petrol-äther) gereinigtem, fein pulverisiertem Pseudocumidin bei 0° bis + 5° turbiniert, und durch zeitweisen Zusatz von Sodalösung (im ganzen 200 ccm, enthaltend 26.5 g wasserfreies Natriumcarbonat) wird dafür gesorgt, daß die Neutralität möglichst erhalten bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald bräunlich und nimmt den stechenden Geruch der

¹⁾ Die Beobachtung wurde zufällig von Hrn. Dr. Blangey gemacht.