

Aus den Camphersulfonaten wurde durch Zusatz von Bromammonium zur konzentrierten Lösung Croceobromid dargestellt, welches sich als vollkommen inaktiv erwies.

d-1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-
d-bromcamphersulfonat.

Das *d*-1.2-Dinitro-*d*-bromcamphersulfonat wird aus dem *d*-Dinitrojodid durch Umsatz mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem bedeutend mehr löslich. Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert es in flachen, zentimeterlangen, braungelben Prismen, die schief abgeschnitten sind. In der Farbe ist es braunstichiger als das Camphersulfonat der *l*-Reihe.

0.1026 g Sbst.: 0.0278 g CoSO₄.

[(O₂N)₂Coen₂][O₂S.C₁₀H₁₄OBr]. Ber. Co 10.15. Gef. Co 10.24.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;

$\alpha = +1.32^\circ$, $[\alpha]_D = +66^\circ$, $[M]_D = +383.5^\circ$.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.
Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

318. D. Vorländer: Neue Reaktionen des Dicyans und der Acylcyanide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

I. Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit A. Friedberg und Ch. van der Merve.)

Durch Einwirkung von Dicyan auf Benzol bei Rotglut erhielt Merz¹⁾ Benzonitril; und Desgrez²⁾, welcher Dicyan mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammenbrachte, beobachtete ebenso eine mit der Chlorierung oder Bromierung zu vergleichende Cyanierung des Benzols unter Bildung von Benzonitril. Unsere Untersuchung hatte dagegen wesentlich abweichende Ergebnisse.

¹⁾ B. 10, 753 [1877].

²⁾ Bl. [3] 18, 735; B. 29, Ref. 185 [1886]; C. 1895, II, 398.

Bildung von Benzoylcyanid.

Als wir Cyangas in eine Mischung von 50 ccm Benzol und 20 g Aluminiumchlorid während einer Stunde unter Kühlung mit Wasser bei Zimmertemperatur einleiteten, die dunkelbraune Reaktionsmischung mit eiskalter verdünnter Salzsäure schüttelten und die mit Äther verdünnte, mit Wasser gewaschene Benzollösung abdunsteten, hinterblieb ein Rückstand von 2 g, der einen äußerst stechenden Geruch hatte und sogleich krystallinisch erstarrte. Diese Verbindung, die statt des erwarteten Benzonitrils auch bei öfterer Wiederholung des Versuchs unter den von Desgrez angegebenen Bedingungen immer entstand, erwies sich nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Äther oder Petroläther als Benzoylcyanid; Schmp. 32°; Sdp. 205—208° unter geringer Zersetzung. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird das Cyanid gespalten in Cyankalium und benzoesaures Kalium; mit Anilin gibt es Blausäure und Benzanilid; es ist identisch mit dem Benzoylcyanid, welches man aus Benzoylchlorid und Quecksilbercyanid erhält.

C_7H_5NO . Ber. C 73.3, H 3.8, N 10.7.
Gef. » 73.2, 73.4, » 4.1, 3.8, » 10.4, 10.9.

Bildung von Benzonitril.

Indessen sind die Angaben von Desgrez über die Bildung von Benzonitril nicht unzutreffend. Durch 4-stündiges Einleiten von Dicyan in eine kochende Mischung von 50 g Benzol und 10 g Aluminiumchlorid gewinnt man nach der Aufarbeitung mit kalter Salzsäure tatsächlich Benzonitril.

Doch dabei bleibt als Hauptprodukt der Reaktion das von Desgrez übersehene Benzoylcyanid bestehen. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 18—20 g stechend riechendes Öl, welches teilweise krystallinisch erstarrt und im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden kann. Nach Entfernung der Benzoessäure (0.8 g) durch Waschen mit kalter Sodalösung wurde das rohe Öl (19 g) zur Trennung und Bestimmung der beiden Nitrile mit überschüssigem Anilin (15 g) bis zur Beendigung der Cyanwasserstoff-Entwicklung im Wasserbade erhitzt¹⁾.

Die Masse erstarrte beim Abkühlen und ergab nach dem Waschen mit wenig Äther 13.5 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Benzanilid, was einer Ausbeute von mindestens 9 g Benzoylcyanid entspricht. Das anilinhaltige Filtrat vom Benzanilid wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach Entfernung des Anilins durch Schütteln der

¹⁾ Besondere Versuche ergaben, daß Benzonitril unverändert bleibt.

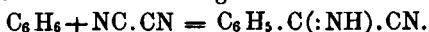
ätherischen Lösung des überdestillierten Öls mit verdünnter Salzsäure erhielten wir 4.5 g bei 188—195° siedendes Benzonitril.

Je tiefer man die Reaktionstemperatur bei der Dicyan-Reaktion wählt, um so mehr überwiegt das Benzoylcyanid im Verhältnis zum Benzonitril. Einleiten von Dicyan in eine Mischung von 100 g Benzol, 100 g Aluminiumchlorid während 4 Stunden bei einer Temperatur von nicht mehr als 40° ergab 24 g Benzoylcyanid und 6 g Benzonitril.

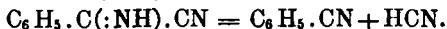
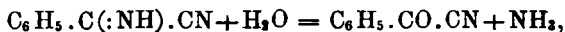
Erklärung des Reaktionsverlaufs.

Nach diesen Resultaten ist die Einwirkung von Dicyan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht als eine Cyanierung des Benzols aufzufassen, sondern sie gleicht der von Gattermann¹⁾ entdeckten Reaktion zwischen Blausäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Gattermann leitet zu der Mischung Chlorwasserstoff, um die Blausäure in ihr Hydrochlorid zu verwandeln und dieses mit Benzol umzusetzen. Wir haben auch Versuche mit Dicyan unter besonderem Zuleiten von trockenem Chlorwasserstoff angestellt, doch blieben die Resultate ziemlich die gleichen, denn während der Reaktion mit Dicyan wird bereits aus dem Benzol und dem Aluminiumchlorid Chlorwasserstoff entwickelt, so daß die Lösung auch ohne besonderes Zuleiten des Gases damit gesättigt ist. Im Gegensatz zur Blausäure reagiert Dicyan leicht mit Benzol und Aluminiumchlorid²⁾.

Man kann die Dicyan-Reaktion im ersten Gang als Additionsreaktion auffassen unter Entstehung eines Nitrilimids:



Dieses nicht isolierte Imid des Benzoylcyanids ergibt dann bei der Aufarbeitung mit wäßriger verdünnter Salzsäure Ammoniak und Benzoylcyanid, oder es zerfällt bei der Reaktion in Cyanwasserstoff und Benzonitril:



Da die Acylcyanide durch Erwärmen mit Alkalilauge leicht in Carbonsäuren unter Abspaltung von Cyanwasserstoff übergehen, so kann man die Dicyan-Reaktion auch zur Carboxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe anwenden.

Bildung von Benzil.

Die Reaktionsmischung aus Cyangas, Benzol und Aluminiumchlorid bildet eine dunkelbraune Lösung, an deren Boden sich ein

¹⁾ B. 31, 1149 [1898]. A. 347, 347 [1906]. Ebenda 357, 313 [1908].

²⁾ Vergl. die späteren Versuche mit Äthylbenzol.

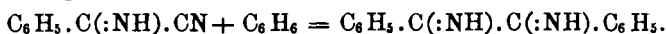
braunes, durch kräftiges Umschütteln nicht zu entfernendes, zähes Harz befindet. Trägt man das Harz in kalte verdünnte Salzsäure ein, so bilden sich nach der Aufarbeitung in der üblichen Weise beim Abdunsten des Äthers Krystalle, welche durch Gestalt und Schmp. 95° deutlich verschieden sind von denen des Benzoylcyanids. Dieses Reaktionsprodukt ist Benzil, welches zwar unter den oben beschriebenen Bedingungen nur in sehr geringer Menge entsteht, aber als Hauptprodukt immer dann hervorgeht, wenn die mit Dicyan gesättigte Reaktionsmischung (Lösung und Harz) bei Zimmertemperatur 24 Stunden oder länger stehen bleibt. Das Benzoylcyanid verschwindet mit der Zeit ganz und statt dessen gewinnt man etwa 7% vom angewandten Benzol an Benzil.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.

Gef. » 79.7, » 4.6.

Aus einer mit Cyangas gesättigten Mischung von 50 g Benzol und 50 g Aluminiumchlorid wurden nach 48-stündigem Stehen noch geringe Mengen von Benzoylcyanid erhalten, dagegen war dieses nach 3—4-tägigem Stehen nicht mehr nachweisbar, und die Mischung ergab 1.3 g Benzoesäure, 5.4 g Benzil und 3 g Benzonitril. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt es sich in benzilsaures Kalium (Schmelzpunkt der Benzilsäure 150° nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser).

Die neue Synthese des Benzils hat keine praktische Bedeutung, doch vielleicht theoretisches Interesse. Sie wird ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß das erste Reaktionsprodukt aus Dicyan und einem Mol. Benzol, das Nitrilimid, mit einem zweiten Mol. Benzol reagiert:



Das so gebildete Diimid des Benzils wird dann durch wäßrige Salzsäure zerlegt.

Nebenprodukte der Reaktion.

Neben Benzoylcyanid, Benzil und Benzonitril entstehen bei der Dicyan-Reaktion mehrere andere Verbindungen. Nach dem Eintragen der Reaktionsmischung in Salzsäure schwimmt beim Durchschütteln mit Äther gewöhnlich eine schwer lösliche, grünlichgraue Aluminiumverbindung in der Schicht zwischen Äther und Wasser. Die Salzsäure färbt sich vorübergehend intensiv grünlichblau, dann dunkelrot. Um die blaue Verbindung etwas näher kennen zu lernen, haben wir die mit Dicyan gesättigte Mischung von 50 g Benzol und 30 g Aluminiumchlorid nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur

noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70—75° im Wasserbad erwärmt. Dabei entweichen Dicyan, Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff, und die Ausbeute an blauer Verbindung wird etwas größer. Trägt man dann die Mischung in Eiswasser ein (ohne Zusatz von Salzsäure), so bleibt die blaue Färbung bestehen. Beim Ausschütteln mit einer Mischung gleicher Volume Äther und Aceton entsteht eine tiefblaue Äther-Aceton-Lösung, welcher die blaue Verbindung nach dem Filtrieren von unlöslichen Aluminiumverbindungen durch öfteres Schütteln mit reinem Wasser wieder entzogen werden kann.

Die zurückbleibende grünlichgelbe Ätherschicht enthielt 14.3 g Benzoesäure, die mit Sodalösung herausgeschüttelt wurde, und ein beim Abdunsten bleibendes dickes braunrotes Öl (ungefähr 16 g). In diesem Öl entstanden beim Stehen im Exsiccator nach wenigen Stunden unter Entwicklung von Blausäure weiße Krystalle (etwa 2 g), welche durch Waschen mit Äther von der Mutterlauge befreit werden konnten. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Aceton unter Zusatz von wenig Wasser in farblosen Nadeln.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther und Benzol. Beim Erkalten und Abdunsten der heißen Benzollösung bleibt ein glasartig erstarrendes Öl zurück. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, auch in der Wärme unveränderter Farbe. Ihre Zusammensetzung ist noch fraglich¹⁾. Sehr eigenartig ist ihr Verhalten beim Erhitzen im Röhrchen. Bei etwa 150° färbt sich das farblose Pulver grün und dann mit steigender Temperatur unter Zusammensintern allmählich blau; bei 188—190° entsteht unter Zersetzung und starkem Aufschäumen eine klare dunkelblaue Schmelze. Der darin gelöste blaue Farbstoff ist wahrscheinlich identisch mit der anfänglich gewonnenen blauen Verbindung.

Aus dem braunroten Öl entweicht beim Stehen andauernd Blausäure, und nach einigen Tagen kann man noch eine kleine Menge Menge der farblosen, blauschmelzenden Verbindung abtrennen. Das zurückbleibende Öl enthielt etwa 4 g Benzonnitril und andere Produkte, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten. Solche Produkte blieben auch stets bei der Gewinnung von Benzoylcyanid im Rückstande. Die Menge der Nebenprodukte wird geringer, wenn man die Reaktion bei tieferer Temperatur (0—10°) verlaufen läßt, doch mindert sich dann auch die Ausbeute an Benzoylcyanid.

Die oben erhaltene wäßrige Lösung der blauen Verbindung erwies sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als kolloidal.

¹⁾ Vergl. van der Merve, Diss., Halle a. S. 1910, S. 35.

Die Färbung ist bei Zimmertemperatur sehr lichtbeständig, verblaßt aber beim Erwärmen der wäßrigen Lösung, ohne beim Erkalten wiederzuerscheinen. Rasch zerstört wird die blaue Verbindung in wäßriger Lösung durch verdünnte oder konzentrierte Salzsäure und auch durch kochende Alkalilauge, während kalte Alkalilauge die blaue Färbung kaum zum Verschwinden bringt. Durch Petroläther kann der blaue Farbstoff der wäßrigen Lösung entzogen werden, durch Äther nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure. Durch Chlorammonium oder Kochsalzlösung läßt sich der Farbstoff leicht aus der wäßrigen Lösung aussalzen, und getrocknet erscheint er als indigoblaue, metallisch glänzende Masse, die bei 145—148° zu einer klaren blauen Flüssigkeit schmilzt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist hellgelb, beim Erwärmen rosa gefärbt. Wolle und Baumwolle (besonders die letztere) werden von der wäßrigen Lösung der blauen Verbindung direkt gefärbt; die blauen Färbungen sind lichtecht und im Gegensatz zur wäßrigen Lösung sogar beständig gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure.

II. Einwirkung von Dicyan auf Benzol-Homologe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit Ch. van der Merve.)

p-Methyl-benzoylcyanid.

Aus 100 g Toluol und 100 g Aluminiumchlorid wurden nach 6-stündigem Einleiten von Dicyan bei 40° etwa 96 g Rohöl gewonnen, aus welchem bei der Vakuumdestillation zunächst 63 g unverändertes Toluol und niedriger siedende Teile abgetrennt wurden. Dann folgten unter etwa 20 mm Druck:

1. Bei 120—135°	1 g
2. » 135—145°	7 »
3. » 145—160°	7 »
4. » 160—180°	8 »
5. » 180—220°	1.5 »

Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Fraktionen 4 und 5 erstarrten sofort zu Methyl-benzoylcyanid. Der krystallinische Teil wurde abgepreßt und das Öl mit Fraktion 3 vereinigt. Ausbeute 7.2 g krystallinisches *p*-Methyl-benzoylcyanid¹⁾; farblose Nadeln aus Petroläther; Schmp. 52°.

C₉H₇NO. Ber. C 74.5, H 4.8, N 9.6.

Gef. » 74.3, » 4.5, » 9.6.

¹⁾ Söderbaum, B. 25, 3462 [1892].

Durch Kochen mit Kalilauge entstehen Cyankalium und *p*-toluylsaures Kalium; Schmelzpunkt der Säure nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 177°. Durch Erwärmen mit Anilin im Wasserbade bildet sich *p*-Toluylsäure-anilid¹⁾, Schmp. 140° (aus Weingeist).

Fraktion 3 erstarrt beim Abkühlen in einer Kältemischung zum großen Teil zu *p*-Methyl-benzonitril²⁾, Schmp. 38°; Ausbeute 6 g. Die Fraktionen 1—3 gaben bei der Destillation noch 2 g Methylbenzonitril; sie enthielten außerdem Methylbenzoylcyanid, da sie beim Erhitzen mit Anilin Cyanwasserstoff abgaben. Bei einem anderen Versuch ergab die Bestimmung mit Anilin, daß aus 100 g Toluol 19 g Acylcyanid entstanden waren.

p,p-Dimethyl-benzil.

Unter den beim Benzil angegebenen Versuchsbedingungen erhielten wir aus 50 g Toluol, 50 g Aluminiumchlorid nach 2-tägigem Stehen mit Dicyan 2.5 g *p*-Tolunitril, 1.7 g *p*-Toluylsäure und 5 g *p,p*-Dimethyl-benzil³⁾; gelbe Tafeln aus Alkohol; Schmp. 104—105°.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.9, » 6.1.

p,p-Dimethyl-benzilsäure aus Tolil schmilzt bei 131°.

Nach dem Erwärmen der Dicyan-Reaktionsmischung auf 70° war ein blauer Farbstoff nicht wie beim Benzol zu beobachten, dagegen konnten neben 5 g *p*-Toluylcyanid 13.6 g *p*-Toluylsäure abgeschieden werden.

Versuche mit Äthyl-benzol.

Nicht nur Benzol und seine Homologe, sondern auch die Homologen unter einander bieten bei den Aluminiumchlorid-Synthesen wesentliche Unterschiede.

Das Äthylbenzol nimmt sowohl dem Benzol als auch dem Toluol gegenüber eine Sonderstellung ein, welche theoretisch von größter Wichtigkeit ist.

	+ HCN	+ (CN) ₂	+ R. CO. Cl	+ R. CO. CN
Benzol	{ schwer angreifbar	{ leicht reagierend	{ leicht reagierend	{ zieml. leicht reagierend
Toluol	{ leicht reagierend	{ sehr leicht reagierend	{ sehr leicht reagierend	{ sehr leicht reagierend
Äthylbenzol	{ nicht reagierend	{ leicht reagierend	{ zieml. leicht angreifbar	{ leicht reagierend

¹⁾ Brückner, A. 205, 132.

²⁾ Pinner und Caro, B. 27, 3275 [1894].

³⁾ B. 22, 381 [1889].

Das Äthylbenzol gleicht bei der Blausäure-Reaktion Gattermanns mehr dem Benzol als dem Toluol, während diese Beziehungen bei der Dicyan-Reaktion und bei der Reaktion mit Säurechloriden bzw. Acylcyanid nach unseren Versuchen fast nicht hervortreten. Das Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht mit Benzoylchlorid zu *p*-Äthylbenzophenon (Sdp. 228°), etwas schwerer mit Acetylchlorid zu *p*-Äthyl-acetophenon (Öl; Azin Schmp. 104°, monotr. kr.-fl.) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensieren, gibt aber mit Blausäure und Aluminiumchlorid kaum eine Spur von *p*-Äthylbenzaldehyd, der auch mit der Kohlenoxyd-Reaktion Gattermanns unter den für Toluol günstigen Bedingungen kaum darstellbar ist. Auffallend ist ferner der Widerstand, welchen das *p*-Nitroäthylbenzol der Reduktion zur Azoxy- und Azoverbindung entgegensetzt¹⁾.

Bei solchen und vielen anderen Vergleichen erscheint als Grund des chemischen Geschehens das Gesetz von der Relativität aller chemischen Vorgänge, der Liebigsche Satz²⁾. Man darf behaupten, daß jede chemische Theorie, welche das unterschiedliche Verhalten zweier oder mehrerer Stoffe zu einander durch irgend ein bestimmtes, einem der Stoffe anhaftendes Valenz- oder Bindestrichsystem zu erklären versucht, und welche demnach dem Liebigschen Satze widerspricht, von Beginn an unzutreffend ist. Dies gilt auch für alle sogenannten Benzoltheorien, welche mehr bieten möchten, als die aus der Strukturtheorie entwickelte symmetrische Sechseckformel zu sagen vermag. Der Benzolzustand hängt nicht allein von irgend einer Benzolformel ab, sondern ebenso sehr von den Agenzien, die mit dem Benzol reagieren. Eine Benzolformel, welche diese Beziehungen ausdrückt, ist unmöglich³⁾.

Bei der Reaktion von Dicyan mit Äthylbenzol (30 g) und Aluminiumchlorid (20 g) ließ sich das Äthyl-benzoylcyanid (1 g) zwar als *p*-Äthylbenzanilid (Schmp. 121°) nachweisen, doch nicht isolieren. Der größte Teil des Reaktionsproduktes bestand aus einem im Vakuum nicht unzersetzt destillierenden Öl. Nebenbei bilden sich *p*-Äthyl-benzonitril (5.5 g) und *p*-Äthyl-benzoessäure (1.7 g). Statt des Diäthylbenzils wurde ein noch unbekannter, aus Aceton-Wasser in hellgelben Nadeln krystallisierender, bei etwa 185° nach vorhergehendem Sintern schmelzender Körper erhalten (3 g)⁴⁾.

¹⁾ Mattenklodt, Diss., Halle 1911. ²⁾ B. 36, 3529 [1903].

³⁾ Versuche zur theoretischen Behandlung der Relativität: A. 320, 120; B. 36, 1488 [1903]; 37, 1646 [1904]; A. 341, 1.

⁴⁾ van der Merwe, Diss., Halle 1910, S. 33.

Versuche mit Biphenyl.

Das Biphenyl gleicht in vielen Fällen den Phenoläthern, welche den Aluminiumchlorid-Synthesen sehr leicht zugänglich sind. Mit der Dicyan-Reaktion hatten wir jedoch ähnliche Schwierigkeiten wie beim Äthylbenzol. Die Bildung von *p*-Phenyl-benzoylcyanid wurde in der üblichen Weise durch Kochen mit Alkalilauge und durch Umsetzung mit Anilin nachgewiesen. Diphenylbenzil konnte nicht abgeschieden werden. Ein großer Teil des Biphenyls blieb in der Schwefelkohlenstoff-Aluminiumchlorid-Mischung unverändert.

III. Phenoläther, Dicyan und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit L. Rosenthal.)

Die Dicyan-Reaktion mit Phenoläthern ließ sich nicht so glatt durchführen, wie man nach den Erfahrungen mit der Friedel-Craftsschen Reaktion erwarten sollte. Das Zuleiten von Chlorwasserstoff zugleich mit dem Dicyan erwies sich als vorteilhaft.

Bildung von *p*-Äthoxy-benzoylcyanid.

20 g Phenetol werden in 40—50 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, gut gekühlt und allmählich mit 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 4—5-stündigem, gleichzeitigem Einleiten von trockenem Dicyan und Chlorwasserstoff wird das Reaktionsgefäß gut verschlossen 10—15 Stunden stehen gelassen. Sodann gießt man die Reaktionsmischung auf Eis, versetzt mit Äther und hebt die Äther-Schwefelkohlenstoff-Schicht ab. Nach dem Trocknen und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt eine Lösung der Reaktionsprodukte in unverändertem Phenetol. Destilliert man dieses im Vakuum ab, so tritt Zersetzung ein. Nach längerem Stehen der Lösung im Vakuum-exsiccator scheidet sich ein Teil des Äthoxy-benzoylcyanids in gut ausgebildeten prismatischen Tafeln aus (1.2 g). Im ganzen sind etwa 4.5 g Cyanid darin enthalten, wie die Bestimmung mit Anilin ergab. Wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, schmilzt das Cyanid bei 43°. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol usw.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.

Gef. » 68.4, » 5.0, » 8.3.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 175. Gef. 184.

Das gleiche Äthoxy-benzoylcyanid erhält man in besserer Ausbeute aus Äthoxy-benzoylchlorid (Schmp. 24°) und Quecksilbercyanid, doch darf man die beiden Agenzien nicht ohne weiteres mit einander destillieren.

Man erwärmt eine Mischung von 17 g Äthoxybenzoylchlorid und 25 g Quecksilbercyanid (Überschuß) in einem Kolben bei aufgesetztem Chlorcal-

ciumrohr im Schwefelsäurebade unter häufigem Umschütteln auf 125—130°. Bei 100° beginnt sich die Masse zu färben und nimmt mit steigender Temperatur eine dunkelgrüne Farbe an. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion in der Regel beendet; der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mehrmals mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand aus Petroläther, worin Quecksilberchlorid unlöslich ist, umkrystallisiert. Ausbeute: 12 g Ketonitril; die Theorie verlangt 16 g.

Die Lösung von Äthoxy-benzoylcyanid in konzentrierter Schwefelsäure sieht anfänglich grün, dann blau aus. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Blausäure *p*-Äthoxybenzoesäure (Schmp. 195°). Beim Schmelzen mit Anilin entsteht das aus Weingeist in farblosen Prismen krystallisierende *p*-Äthoxybenzanilid (Schmp. 170°)¹⁾.

[*p*-Äthoxy-phenyl]-glyoxylsäure wurde durch dreitägiges Stehen von 3 g Cyanid mit 20 g rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß erhalten²⁾. Die mit Äther abgeschiedene Säure krystallisiert aus Wasser in farblosen, wasserhaltigen Prismen; Schmp. 52°. Wasserfrei erhält man die Säure durch Krystallisation aus Benzol; Schmp. 125° unter Gasentwicklung.

Äquiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 193.

Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung; mit Phenylhydrazin gibt sie eine Phenylhydrazonsäure (lange, gelbe Nadeln aus wäßrigem Alkohol; Schmp. 153° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.0);

mit Hydrazin eine Azincarbonensäure (hellgelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 173—176° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und Übergang in das krystallinisch flüssige Diäthoxybenzalazin); mit Hydroxylamin eine bei 152—154° unter Zersetzung schmelzende Säure.

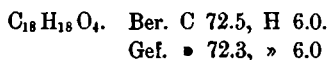
Bildung von *p, p'*-Diäthoxy-benzil.

Man stellt die Dicyan-Mischung mit 20 g Phenetol, 50 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Aluminiumchlorid wie oben beschrieben her, leitet nach Zusatz von 30 g frischem Aluminiumchlorid nochmals während 4 Stunden Dicyan und Chlorwasserstoff ein und läßt die Mischung 3—4 Tage im verschlossenen Gefäß stehen. Nach der Zerlegung mit verdünnter Salzsäure wird die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten von Äther und Schwefelkohlenstoff krystallisiert das Phenetil aus; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol 149°;

¹⁾ Leuckart, J. pr. [2] 41, 313.

²⁾ Vergl. Claisen, B. 10, 429, 845 [1877]; Bouveault, C. r. 122, 1492.

langgestreckte, mikroskopisch kleine Prismen von silberweißem Aussehen; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot; ist nicht krystallinisch flüssig. Ausbeute 5 % vom angewandten Phenetol.



Das Diäthoxy-benzil ist nach unseren Versuchen auf dem sonst üblichen Wege aus *p*-Äthoxy-benzaldehyd und Cyankalium nicht leicht darstellbar ¹⁾ und daher bisher unbekannt gewesen.

Durch Erwärmen der Eisessiglösung mit Phenylhydrazin gibt es ein in kleinen, gelben Tafeln krystallisierendes Osazon, Schmp. 171°; färbt sich an Luft und Licht gelbrot, beim Erhitzen wieder hellgelb.

Die Umwandlung des Diäthoxy-benzils in die entsprechende *p,p'*-Diäthoxy-benzilsäure läßt sich nach der von H. J. von Liebig ²⁾ angegebenen Vorschrift ausführen. Man erhitzt eine Mischung von 0.5 g Phenetil, 1 g gepulvertes Kaliumhydroxyd, 3 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade. Die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung gibt beim Zusatz von verdünnter Salzsäure eine harzige, zuweilen auch krystallinische Fällung der Diäthoxy-benzilsäure; schmale Prismen mit schräger Basis aus Wasser; Schmp. 202° nach vorgehender Braunfärbung; nicht krystallinisch flüssig; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv rot.

p-Methoxy-benzoylcyanid.

Man versetzt eine Lösung von 15 g Anisol in 50 g Schwefelkohlenstoff allmählich unter Kühlung mit 30 g Aluminiumchlorid. Anfangs leitet man Dicyan und Chlorwasserstoff bei 0° ein, dann läßt man die Temperatur bis auf 16—19° ansteigen.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün und nimmt nach zweistündigem Einleiten eine braune Farbe an. Nach halbtägigem Stehen erfolgt die Aufarbeitung wie beim Phenetol-Versuche.

Beim Abdunsten des Anisols scheidet sich das Cyanid als braun gefärbte krystallinische Masse ab; 2.2 g. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln; Schmp. 60°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Ketonitril dieselbe Farbreaktion wie Äthoxy-benzoylcyanid. Durch Säuren oder Alkalien wird es beim Erwärmen leicht in Anissäure (Schmp. 185°) übergeführt.

Mauthner ³⁾ hat das gleiche Cyanid nach Claisens Verfahren ⁴⁾ aus *p*-Methoxy-benzoylchlorid und Cyanwasserstoff erhalten; er gibt den Schmp. 63—64° an. Leichter ist es aus 30 g Anissäurechlorid und 40 g Quecksilber-

¹⁾ Vergl. Ekekrantz und Ahlqvist, C. 1908, II, 1688.

²⁾ Diss., Halle 1904; vergl. auch H. von Liebig, B. 41, 1644 [1908].

³⁾ B. 42, 190 [1909].

⁴⁾ B. 31, 1024 [1898].

cyanid durch Erhitzen auf 125–130° zu erhalten; Ausbeute 20 g reines *p*-Methoxy-benzoylcyanid. Die Darstellung von Anisil aus Anisol und Dicyan ist uns nicht gelungen.

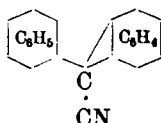
IV. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzol und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit M. E. Huth und Ch. van der Merve.)

Als Zwischenprodukt wurde bei der Reaktion von Dicyan mit Benzol ein Nitrilimid bzw. ein Imid des Benzoylcyanids, $C_6H_5.C(NH).CN$, angenommen, das bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Benzildiimid übergehen sollte. Nitrile, wie Acetonitril und Benzonitril, reagieren nicht mit Benzol und Aluminiumchlorid; das Benzonitril wird lediglich in Form schwer löslicher Aluminiumchlorid-Verbindungen ausgefällt. Man sollte nun meinen, daß Benzoylcyanid, welches dem Nitrilimid (und auch dem Dicyan) hinsichtlich der Nachbarstellung von C:O bzw. C:NH mit CN am nächsten verwandt ist, sich mit Benzol und Aluminiumchlorid zu Benzil kondensieren ließe. Jedoch die Reaktion nimmt einen völlig abweichenden und je nach den Bedingungen verschiedenartigen Verlauf.

1. Bei Zimmertemperatur entsteht aus Benzoylcyanid und Benzol mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff eine bei 151° schmelzende, krystallinische, stickstoffhaltige und sauerstofffreie Verbindung, welche sich als Nitril der Diphenylen-essigsäure, das von W. Wislicenus und Ruß¹⁾ beschriebene 9-Cyanfluoren, erwies.

Als erstes Produkt der Einwirkung könnte man das Nitril der Benzilsäure erwarten, $(C_6H_5)_2C(OH).CN$. Wenn aus diesem das Nitril der Diphenylen-essigsäure hervorgeht durch Wasserabspaltung, so muß in irgend einer Weise der *o*-Wasserstoff beteiligt sein, vielleicht durch ein Zwischenprodukt an der Konstitution:



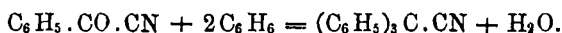
welches durch *ortho*-Umlagerung direkt oder durch Anlagerung von Chlorwasserstoff und Wiederabspaltung desselben auf dem Umwege über ein *o*-Chlor-diphenyl-acetonitril, $C_6H_5(C_6H_4Cl)CH.CN$ den Fluorenring ergibt.

Die Bildung des Cyanfluorens ist sehr abhängig von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids und des Benzoylcyanids. Bei An-

¹⁾ B. 43, 2727 [1910].

wendung von nicht frisch dargestelltem Aluminiumchlorid wurden nur zähe, violettrote Harze und Öle neben unverändertem Benzoylcyanid erhalten. Gelegentlich ist auch Benzil beobachtet worden¹⁾. Das Cyanradikal im Benzoylcyanid läßt sich jedoch nicht nach Art des Chlors im Benzoylchlorid durch Aluminiumchlorid und Benzol gegen den Benzolrest austauschen.

2. In der Wärme und bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff reagieren 2 Mole Benzol mit 1 Mol Benzoylcyanid und Aluminiumchlorid (ohne Chlorwasserstoff) unter Bildung von Triphenyl-acetonitril:



Daß Aluminiumchlorid eine Kondensation unter Wasserabspaltung aus carbonylhaltigen Substanzen hervorruft, ist außergewöhnlich. Vielleicht darf man auch hier die oben genannten Zwischenprodukte annehmen. Cyanfluoren ließ sich mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht in Triphenylacetonitril umwandeln. Wir haben ferner vergebens versucht, Benzophenon oder Benzil mit Benzol und Aluminiumchlorid zu kondensieren. Benzil verwandelt sich unter dem Einfluß der Mischung beim Erwärmen teilweise in Benzoin. Das Cyanradikal des Triphenylacetonitrils wird bei weiterer Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht angegriffen. Benzoylcyanid allein (ohne Benzol) wird in Schwefelkohlenstoff-Lösung durch Aluminiumchlorid kaum verändert.

Bildung von Diphenyl-essigsäurenitril.

Das angewandte Benzoylcyanid wurde durch Destillation von 1 Gew.-Teil Benzoylchlorid mit 1½ Tln. Quecksilbercyanid dargestellt, weil das Präparat bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen²⁾ chlorhaltig ist. Man erhitzt zunächst langsam bis zum Sieden unter Rückfluß und destilliert dann im Vakuum ab. Das rohe Ketonitril wird, wenn nötig, nochmals über ½ Gew.-Teil Quecksilbercyanid destilliert und aus Petroläther oder Ligroin unter Kühlung umkrystallisiert. Man kann es in ziemlich guter Ausbeute auch, wie oben beim Äthoxybenzoylcyanid beschrieben, gewinnen.

¹⁾ Von anderen Reaktionsprodukten ist eine bei 210—215° unter Zersetzung schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung zu erwähnen, welche durch Kondensation gleicher Mengen Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid (Einleiten von Chlorwasserstoff, einstündiges Stehen) gelegentlich erhalten wurde.

²⁾ Liebig und Wöhler, A. 8, 267.

Man trägt 6 g Aluminiumchlorid in eine Lösung von 3 g Benzoylcyanid und 70 ccm Benzol auf einmal ein und leitet trocknen Chlorwasserstoff bei 20—30° während $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch. Nach 5-stündigem Stehen wird die dunkelbraune Flüssigkeit in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Es bleibt beim Abdunsten des mit Sodaauslösung gewaschenen Benzols ein dunkelrotes Öl, welches beim Stehen im Exsiccator teilweise krystallinisch erstarrt. Durch Ausfällen mit Petroläther aus ätherischer Lösung, Abpressen auf Ton, Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man das Diphenylen-essigsäurenitril leicht rein; Nadeln; Schmp. 151—152°; Ausbeute 0.8 g.

$C_{14}H_9N$. Ber. C 87.9, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 88.0, 87.8, » 5.2, 5.0, » 7.6, 7.4.

Mol.-Gew. in Benzol. Ber. 191. Gef. 187, 187.5.

Die Verbindung gibt beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung, beim Erwärmen eine schwach violett-rosafarbige oder bei stärkerem Erhitzen bläulichgrüne Lösung. Mit Alkalilauge entsteht die von W. Wislicenus und Ruß beobachtete, grün fluorezierende kolloidale Lösung, aus der das Nitril durch Säuren in farblosen Krystallflocken ausgefällt wird. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° oder durch 3—4-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas roten Phosphor unter Rückfluß bildet sich Diphenylen-essigsäure; aus Eisessig-Wasser gefiederte oder gekrümmte Nadeln. Schmp. 223—225° unter Zersetzung. Äquiv.-Gewicht ber. 210, gef. 209 und 205. Die Säure gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Fluoren.

Bildung von Triphenyl-acetonitril.

Man löst 5 g Benzoylcyanid in 25 ccm Benzol und 25 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt allmählich 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Sodann wird 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Zur Entfernung der Säuren wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt (0.8 g Benzoesäure). Nach dem Verdunsten des Äthers und Benzols blieben 2 g einer gelbbraunen krystallisierten Substanz zurück, die nach dem Waschen mit Petroläther zur Entfernung eines zähflüssigen Öles fast farblos wurde.

Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, leichter löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

Aus Alkohol krystallisiert sie in prismatischen Krystallen, die parallel verwachsen sind, oder in kleinen Tafeln.

In Aceton löst sie sich leicht auf und krystallisiert beim Erkalten unter vorsichtigem Zusatz von Wasser aus; monokline Tafeln, Schmp. 127—128°; bildet leicht unterkühlte Schmelzen.

$C_{30}H_{15}N$. Ber. C 89.2, H 5.6, N 5.2.

Gef. » 89.1, 89.2, » 5.6, 5.4, » 5.0.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 269. Gef. 267 und 276.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung des von E. und O. Fischer¹⁾ beschriebenen Triphenylacetonitrils und konnte mit diesem durch die Mischprobe identifiziert werden. Sie ist gegen Säuren und Alkalien überaus beständig. Durch Natrium und Alkohol wird sie leicht gespalten in Cyannatrium und Triphenylmethan (Schmp. 92°), wie H. Biltz²⁾ angegeben hat. Der Kohlenwasserstoff gab bei der Nitrierung, Reduktion usw. Pararosanilin.

V. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzol-Homologe und auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet von Ch. van der Merwe und M. von Bodecker.)

Die Kondensation von Benzol mit Benzoylcyanid verläuft nicht so glatt, daß sie präparativ empfehlenswert wäre. Viel günstigere Resultate ergeben sich mit Toluol und den Phenoläthern. Die Reaktion führt hier ausschließlich zu Triaryl-acetonitrilen, welche auf diesem Wege viel leichter darzustellen sind, als durch Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Triaryl-methylchloride. Auch Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht kondensieren. Die Struktur der entstandenen Verbindungen wurde bei der Reaktion mit Toluol und Anisol eingehend begründet sowohl durch Überführung in Di-*p*-tolyl-phenyl-methan bezw. Dianisyl-phenyl-methan als auch durch Aufbau aus diesen auf anderem Wege dargestellten Triphenylmethanderivaten. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird *p*-Dianisyl-phenyl-methylcyanid unter Abspaltung von Ammoniak und Phenol in eine stickstofffreie Säure $C_{14}H_{12}O_2$ verwandelt, welche sich mit der *p*-Oxydiphenyl-essigsäure von Bistrzycki und Flatau³⁾ identifizieren ließ.

Benzoylcyanid und Toluol: Di-*p*-tolyl-phenyl-acetonitril.

Man gibt zu einem gut mit Eis gekühlten Gemisch von 25 g Toluol und 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid allmählich 3 g Benzoylcyanid. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Nach 24-stündigem Stehen in Eis wird es aufgearbeitet. Beim Ausschütteln mit Äther setzt man etwas

¹⁾ A. 194, 260.

²⁾ A. 296, 253.

³⁾ B. 30, 124 [1897].

Benzol zu, da das Reaktionsgemisch so besser in Lösung geht. Geringe Mengen einer unlöslichen Aluminiumverbindung treten auf. Nach dem freiwilligen Verdunsten der Äther-Benzol-Lösung erhielt man 3.7 g krystallisierte Substanz von gelbbrauner Farbe. Nach dem Waschen mit Petroläther hinterbleiben fast rein weiße Krystalle; aus Aceton und wenig Wasser oder aus heißem Äther schöne, anscheinend monokline Tafeln: Schmp. 132—133°.

$C_{22}H_{19}N$. Ber. C 88.9, H 6.4, N 4.7.
Gef. » 88.9, » 6.2, » 5.0.

Mol.-Gew. in Benzol-Lösung. Ber. 297. Gef. 292 und 281.

In der Wärme bei 50—60° verläuft die Reaktion ebenso wie in der Kälte, doch ist das Nitril stärker durch Öle oder Harze verunreinigt.

Durch Eintragen von überschüssigem Natrium in die siedend-alkoholische Lösung des Nitrils erhält man neben Cyannatrium Di-*p*-tolyl-phenyl-methan, welches mit dem nach Kliegl¹⁾ aus Benzaldehyd und Toluol dargestellten Kohlenwasserstoff verglichen wurde; Schmp. 53°.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92.6, H 7.4.
Gef. » 92.4, » 7.6.

Das beschriebene Nitril erhielten wir auch durch 2-stündiges Erhitzen von 1 g Di-*p*-tolyl-phenyl-methylchlorid²⁾ mit 2 g Quecksilbercyanid auf 140—150°, Schmp. 132°.

Durch konzentrierte Schwefelsäure läßt sich das Aluminiumchlorid bei der Kondensation des Benzoylcyanids mit Toluol nicht ersetzen.

Benzoylcyanid und Äthyl-benzol; Di-*p*-äthyl-Triphenyl-acetonitril.

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Toluol wurden aus 15 g Äthylbenzol mit 10 g Schwefelkohlenstoff, 10 g Aluminiumchlorid und 2 g Benzoylcyanid etwa 2.3 g des aus Aceton-Wasser in farblosen Tafeln krystallisierenden Nitrils erhalten, Schmp. 111—112°; durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert.

$C_{24}H_{23}N$. Ber. N 4.3. Gef. N 4.7.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird Cyannatrium abgespalten.

¹⁾ B. 38, 84 [1905].

²⁾ Gomberg, B. 37, 1631 [1904].

Benzoylcyanid und Anisol, Di-*p*-anisyl-phenyl-acetonitril.

7 g trocknes Benzoylcyanid und 13 g Anisol werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Unter Umschütteln fügt man zu der auf 0° abgekühlten Lösung 20 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach beendetem Eintragen scheidet sich das Reaktionsprodukt als braunrote Masse ab, während die überstehende Flüssigkeit sich entfärbt. Man schüttelt die Mischung öfter um, läßt sie je nach der Aktivität des Aluminiumchlorids 3 Stunden oder länger stehen und verarbeitet sie in der üblichen Weise. Die ätherische Lösung wird mit Natronlauge gewaschen. Das Reaktionsprodukt hinterbleibt nach dem Abdampfen des Äthers als gelbrot gefärbte krystallinische Masse, die wiederholt mit Petroläther verrieben wird, bis dieser farblos abläuft. Das Produkt wird so in nahezu farblosen Krystallen erhalten; Ausbeute: 15 g. Aus Methylalkohol kurze Stäbchen; Schmp. 98°. Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Eisessig. Sie bildet sehr leicht unterkühlte Schmelzen und fällt aus Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff ölig aus. In unreinem Zustande färbt sie sich an der Luft rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine orangerote Lösung.

$C_{22}H_{19}O_2N$. Ber. C 80.2, H 5.8, N 4.2.
Gef. » 80.1, 80.0, » 5.9, 5.6, » 4.4, 4.3.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 329. Gef. 340.

Methoxybestimmung. Ber. CH_3 9.1. Gef. CH_3 8.6.

Durch Umsetzung von *p*-Dianisyl-phenyl-chlor-methan¹⁾ mit der vierfachen Menge Quecksilbercyanid bei 150° konnte eine sehr kleine Menge desselben Nitrils erhalten werden.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150°, bei zweitägigem Kochen mit Salzsäure wird das Nitril kaum angegriffen. Schmelzendes Kaliumhydroxyd spaltet es zum Teil in Benzoesäure, Anissäure und Ammoniak. Mit rauchender Salzsäure bei 200° entstehen Phenol, Anissäure, Ammoniak und ein roter, alkalilöslicher, amorpher Farbstoff. Sehr beständig ist das Nitril gegen Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig.

Durch Natrium und Alkohol erfolgt leicht Spaltung in Cyanatrium und Dianisyl-phenyl-methan. Man gibt allmählich 8 g Natrium zu einer Lösung von 5 g Nitril in 100 ccm Alkohol. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdampfen des Alkohols scheiden

¹⁾ von Baeyer und Villiger, B. 36, 2787 [1903].

sich weiße Flocken ab. Das Rohprodukt wird, falls es noch stickstoffhaltig ist, nochmals mit Natrium und Alkohol reduziert. Das Dianisyl-phenyl-methan krystallisiert auf Zusatz von Methylalkohol zur Lösung in wenig Chloroform in langen, weißen Nadeln aus; Schmp. 100°¹⁾).

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.9, H 6.9.
Gef. » 82.5, » 6.6.

Durch Mischprobe wurde es identifiziert mit dem aus Benzaldehyd und Anisol von A. von Baeyer und Villiger²⁾ dargestellten Di-*p*-anisyl-phenyl-methan.

p-Dioxy-triphenyl-acetonitril.

Durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure oder weniger leicht mit Bromwasserstoffsäure kann man die beiden Methyle aus dem Dianisylphenylacetonitril herausnehmen, ohne daß eine weitgehende Verseifung des Nitrils eintritt.

Man erhitzt eine Mischung von 6 g des bei 96–98° schmelzenden Nitrils mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Sobald größere Mengen von Krystallen sich in der noch heißen Flüssigkeit auszuscheiden beginnen, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und filtriert die Krystalle ab. Den Rest des gebildeten Dioxynitrils entzieht man der wäßrigen Lösung mit Äther. Man entfernt das Jod durch Waschen mit schwefliger Säure und gewinnt das Nitril als farbloses, im Exsiccator rasch erstarrendes Öl. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, etwas löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther und Benzol. Zur Reindarstellung kocht man die rohe Verbindung mehrmals mit Benzol aus und krystallisiert sie aus einem Gemisch von Äther und Ligroin um. Schmp. 202°; farblose, sechsseitige Blättchen. Ausbeute: 4 g.

Die Verbindung löst sich in heißer verdünnter Natronlauge auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Wenig löslich ist sie in kalter Sodalösung oder Ammoniumcarbonatlösung. Mit Eisenchlorid gibt eine konzentrierte weingeistige Lösung eine schwach braunrote Färbung; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung. Beim Kochen mit Natrium und Alkohol bildet sich Cyannatrium.

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.7, H 5.0, C 4.7.
Gef. » 79.6, 79.4, » 5.1, 5.2, » 4.8.

Mol.-Gew. in Phenollösung. Ber. 301. Gef. 270.

¹⁾ Wahrscheinlich enthält das Präparat etwas Diäthoxy-triphenylmethan.

²⁾ B. 35, 1200 [1902].

Durch Methylierung des Dioxynitrils (2 g) in Alkalilauge mit 2 ccm Dimethylsulfat entsteht das ursprüngliche Dianisyl-phenyl-acetonitril; Schmp. 97°; aus Methylalkohol farblose, zu Sternen angeordnete Stäbchen.

Methoxylbestimmung. Ber. CH_3 9.1. Gef. CH_3 9.8.

Durch Acetylierung von 0.5 g Dioxynitril mit 4 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat unter einstündigem Kochen entsteht nach Abscheidung mit Wasser und nach dem Waschen mit Sodalösung das Diacetylderivat; nach dem Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit wenig Wasser farblose Blättchen (anscheinend trikline Tafeln); Schmp. 130°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 74.8, H 4.9.

Gef. » 74.6, » 5.2.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 385. Gef. 378.

Überführung des Dianisyl-phenyl-acetonitrils in *p*-Oxydiphenyl-essigsäure.

10 g Dianisylnitril wurden mit 30 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2.0) und mit 2 g rotem Phosphor am Rückflußkühler gekocht. Überhitzung der Wände des Kochkolbens ist zu vermeiden. Zuerst scheiden sich Krystalle des bei 202° schmelzenden Dioxytriphenyl-acetonitrils ab; dann verschwinden diese nach 2—3-tägigem, lebhaftem Sieden. Beim Abkühlen und mehrstündigen Stehen scheiden sich weiße Krystalle von Oxydiphenylessigsäure ab, welche man mit dem roten Phosphor abfiltriert. Man schüttelt sowohl das Filtrat wie den Phosphor mit Äther aus, wäscht die ätherischen Lösungen mit schwefliger Säure und gewinnt beim Abdunsten des Äthers eine Krystallisation von 6 g Oxydiphenyl-essigsäure, welcher Phenol und ein wenig Dioxytriphenyl-acetonitril beigemischt ist. Durch Auflösen in kalter verdünnter Sodalösung, Filtrieren vom ungelösten Dioxynitril und Wiederabscheidung mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte kann man die Carbonsäure reinigen und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

Farblose, prismatische Krystalle, frei von Stickstoff; Schmp. 172—173°. Die Jodwasserstoffsäure, welche zum Kochen gedient hatte, enthielt Ammoniak.

0.56 g Sbst.: 0.129 g Chlorammonium.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 73.7, H 5.3.

Gef. » 73.5, » 5.3.

Äquiv.-Gew. Ber. 228. Titriert 227 und 221.

Zum Vergleich haben wir Oxydiphenyl-essigsäure nach Bistrzycki und Flatau¹⁾ aus Mandelsäure, Phenol und Schwefelsäure dargestellt und mit unserer Säure verglichen; beide Säuren waren identisch. Ebenso wurden die Ester (durch Mischprobe) identifiziert, von denen der Methylester ölig ausfällt, während der Äthylester der Oxydiphenyl-essigsäure, dargestellt durch einhalbstündiges Kochen von 0.5 g Säure mit 4 ccm absolutem Alkohol und 0.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, sehr bald krystallinisch erstarrt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden kann; sternförmig geordnete Prismen; Schmp. 92°.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.0, H 6.3,
Gef. » 74.9, » 6.4,

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 256. Gef. 268.

p-Methoxy-benzoylcyanid und Benzol.

p-Anisyl-diphenyl-acetonitril.

Aus 12 g Anisoylcyanid, 40 g Benzol und 25 g Aluminiumchlorid erhält man nach dem Vermischen bei 0° und nach 2-tägigem Stehen aus dem Ätherauszug ein gelbrotes Öl, das bald krystallinisch erstarrt; farblose Tafeln nach dem Waschen mit Petroläther; weiße Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 137°; Ausbeute 6.5 g. Die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure ist violett.

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. C 84.3, H 5.7, N 4.7.
Gef. » 84.0, 84.2, » 5.8, 5.7, » 4.9, 4.8.

Mol.-Gew. in Benzol-Lösung. Ber. 299. Gef. 285.

Methoxylbestimmung. Ber. CH_3 5.0. Gef. CH_3 4.5.

Das Nitril gibt beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol Cyan-natrium.

Benzoylcyanid und Phenetol.

Di-*p*-phenetyl-phenyl-acetonitril.

Aus 10 g Benzoylcyanid, 20 g Phenetol in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 25 g Aluminiumchlorid entstanden 14 g der aus Alkohol in kurzen zugespitzten Prismen krystallisierenden Verbindung; Schmp. 120°; orangerote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure; gibt mit Natrium und Alkohol Cyannatrium.

$C_{24}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.7, H 6.4, N 3.9.
Gef. » 80.6, » 6.6, » 4.1.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure gehen aus dem Nitril dieselben Spaltungsprodukte hervor, wie aus dem Dianisyl-phenyl-aceto-

¹⁾ B. 30, 125 [1896]; Simonis, B. 31, 2812 [1897].

nitril: das bei 202° schmelzende Dioxytriphenyl-acetonitril und *p*-Oxydiphenyl-essigsäure.

VI. Einwirkung von Dicyan auf schweflige Säure.

Th. Wallis¹⁾ hat auf meine Veranlassung zu entscheiden versucht, ob bei der Synthese von Blausäure aus den Elementen durch Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über den elektrischen Flammbogen zwischen Kohlenelektroden²⁾ als primäres Reaktionsprodukt Dicyan entsteht, das dann mit Wasserstoff Blausäure gibt, oder ob die letztere aus Acetylen und Stickstoff hervorgeht. Hierbei mußte Dicyan neben Cyanwasserstoff nachgewiesen und bestimmt werden, und wir stellten uns die Aufgabe, Dicyan mit schwefliger Säure oder mit Thiosulfat in dem Gemenge zu titrieren, etwa so wie Jod neben Jodwasserstoff.

Die Versuche mit Thiosulfat haben wir bald aufgegeben, denn das Dicyan wird durch das Alkali der Thiosulfatlösung sehr rasch unter Gelb- oder Braunfärbung zersetzt.

Auch mit schwefliger Säure ergab sich kein brauchbares Titrationsverfahren, denn anfangs ist eine Reaktion nicht nachzuweisen. Die Lösungen bleiben farblos und bewahren während 1/2-stündigen Stehens bei Zimmertemperatur ihren Gehalt an schwefliger Säure. Allmählich aber, nach 2—3 Stunden, beobachtet man eine Änderung: das Dicyan verwandelt sich in Blausäure und die schweflige Säure in Schwefelsäure.

Wir haben gefunden, daß die Reaktion bei Ausschluß von Luft-sauerstoff nach der Gleichung verläuft:



Man findet ziemlich genau den der gebildeten Blausäure entsprechenden Verlust an schwefliger Säure, wenn man äquivalente Mengen Dicyan und schweflige Säure in 0.1—0.2-proz. wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammenbringt. Der Gehalt des angewandten Dicyan-Wassers wurde durch Einfließen des Wassers in überschüssige reine Natronlauge und durch Ausfällung der entstandenen, 1/2 Mol. Dicyan entsprechenden Blausäure als Cyansilber in salpetersaurer

¹⁾ A. 345, 353 [1906].

²⁾ Ein noch wenig bekannter Vorlesungsversuch. Man benutzt den gleichen Apparat wie bei der Acetylen-Synthese nach Berthelot, doch leitet man außer Wasserstoff aus einem zweiten Gasometer gleichzeitig Stickstoff zum Flammbogen. Die entströmende Blausäure enthält kein Dicyan; sie wird in reiner Natronlauge aufgefangen und als Berliner Blau oder als Cyansilber nachgewiesen. Die Blausäure bildet sich durch Einwirkung von Stickstoff auf primär entstehendes Acetylen und nicht aus Dicyan und Wasserstoff.

Lösung bestimmt. Die Blausäure ermittelt man neben Dicyan durch direkte Ausfällung in salpetersaurer Lösung mit Silbernitratlösung; reines Dicyan-Wasser gibt damit keine Fällung oder Trübung. Die schweflige Säure wurde mit Jodlösung titriert.

	‰ (CN) ₂ reduziert zu 2 HCN	‰ H ₂ SO ₃ oxydiert zu H ₂ SO ₄
nach 2 Tagen	9.3	9.2
» 5 »	12.6	13.1
» 7 »	15.0	17.5

Man erkennt an den Zahlen, daß sich nach längerem Stehen Abweichungen zeigen, die nur zum Teil auf Verluste an schwefliger Säure zurückzuführen sind. Auch Änderungen der Reaktionsbedingungen ergaben Differenzen.

Läßt man einen großen Überschuß von Dicyan auf eine bestimmte kleinere Menge schwefliger Säure einwirken, so sind nach 4—5 Tagen im verschlossenen Gefäß 94 % der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert; umgekehrt dagegen, wenn eine kleine Menge Dicyan einem großen Überschuß von Schwefeldioxyd gegenübersteht, sind nur 23 % des Dicyans im Maximum nach 7—8 Tagen als Cyansilber in salpetersaurer Lösung direkt ausfällbar. Diese Abweichung deutet auf Nebenreaktionen hin, bei denen Dicyan und Blausäure andere Umsetzungen erleiden. Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ließen sich deshalb nicht berechnen.

Die Flüssigkeit enthält nach längerem Stehen immer Ammoniumsalz, aber keine Oxalsäure. Niemals färbt sie sich gelb oder braun. Obgleich freie Blausäure und schweflige Säure kaum mit einander reagieren und Blausäure in der sauren Lösung bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam verseift wird (was besondere Versuche ergaben), so ist doch möglich, daß unter den Bedingungen der Blausäurebildung solche Reaktionen eintreten, wie bei der Umsetzung von Cyankalium und schwefliger Säure¹⁾.

Die neue Reaktion ist neben der Wöhlerschen Reaktion des Dicyans mit Alkalilauge das einfachste Beispiel für den Vergleich der Halogene mit dem Dicyan als Oxydationsmittel. Jene Umsetzungsgleichung gilt ebenso für das Verhalten von Chlor, Brom und Jod gegen schweflige Säure, doch mit dem Unterschiede, daß die Reaktion bei den Halogenen äußerst schnell, beim Dicyan langsam vor sich geht.

¹⁾ v. Pechmann und Manck, B. 28, 2376 [1895].