

15 g des Phthalsäureesters wurden mit 19 g Brucin in Aceton gelöst; nach Zusatz von Alkohol trat Kristallisation eines Salzgemisches ein, das den Schmp. 85° zeigte. Durch wiederholte Kristallisation (25mal) aus Aceton + Alkohol konnte eine Fraktion vom Schmp. 151.5° erhalten werden, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte; Ausb. 1 g. Diese Fraktion wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt und der saure Monophthalsäureester des Diols in Äther aufgenommen. Der Rückstand der äther. Lösung zeigte den Schmp. 137.5° und  $[\alpha]_D$ : -39.2°. Das Produkt (0.384 g) wurde mit wäbr. 1-proz. Kalilauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und i. Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit Chloroform ausgekocht und die Chloroform-Lösung nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser 110 mg des *l-trans*-Tetralindiols-(2.3) vom Schmp. 152°.  $\alpha_D^{25}$ : -0.635°,  $[\alpha]_D$ : -70.1° (18.1 mg in 2 ccm Äthanol, *l* = 1 dm).

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte nach dem von H. Rheinboldt<sup>\*)</sup> angegebenen Verfahren durch Bestimmung der Auftau- und Schmelzpunkte von Mischungen verschiedener Zusammensetzung.

## 68. Hans Lettré\*), Peter Jungmann\*\*) und Johann-Christoph Salfeld: Über die Verwendung des *N*-Methyl-*N*-cyan-anilins zur Darstellung von Nitrilen

[Aus dem Chemischen und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen]  
(Eingegangen am 15. Januar 1952)

Nach bisherigen Erfahrungen anderer Autoren liefern magnesiumorganische Verbindungen mit disubstituierten Cyanamiden vornehmlich Amidine. Wir konnten zeigen, daß *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$  (I), unter geeigneten Bedingungen mit Phenylmagnesiumbromid Benzonitril liefert. Geeigneter zur Nitrilbildung mit I sind lithiumorganische Verbindungen; es wurden auf diese Weise Benzonitril und substituierte Benzonitrile dargestellt. Durch Umsetzung von  $\alpha$ -Picolin, Kollidin und Chinaldin mit Lithiumphenyl und I wurden die entsprechenden Malodinitrile erhalten; 5.6-Benz-chinaldin liefert Mono- und Dinitril, 9-Methyl-acridin nur Mononitril. Triphenylmethylnatrium gibt mit I Triphenylaceto-nitril. Mit Natrium-monomethyl-anilin als Kondensationsmittel und I wurden Benzylcyanid in Phenyl-malodinitril, Chinaldin und Lepidin in 2-, bzw. Chinolyl-(4)-aceto-nitril übergeführt.

Die Beobachtung, daß geeignet substituierte  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitrile eine Mitosegiftwirkung an in vitro gezüchteten Fibroblasten zeigen<sup>1)</sup>, hat uns zur Beschäftigung mit den Darstellungsmethoden von Nitrilen veranlaßt<sup>1,2)</sup>.

<sup>\*)</sup> H. Rheinboldt, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **111**, 242 [1925], **112**, 187 [1926], **113**, 199, 348 [1926].

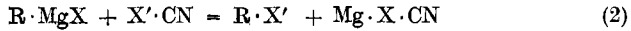
<sup>\*)</sup> Jetzige Anschrift: Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg.

<sup>\*\*)</sup> Diplomarbeit, Göttingen 1944, Dissertat., Göttingen 1947; Angew. Chem. **60**, 72 [1948].

<sup>1)</sup> H. Lettré, Angew. Chem. **59**, 26 [1947]; Fiat Review, Biochemie II, 174 [1947]; H. Lettré, W. Haede u. L. Schäfer, Ztschr. physiol. Chem., im Druck.

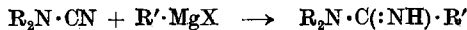
<sup>2)</sup> H. Lettré, G. Meiners u. H. Wichmann, Naturwiss. **33**, 157 [1946]; H. Lettré, Angew. Chem. **63**, 421 [1951].

Hierbei trat die Frage auf, ob die Darstellung von Nitrilen aus metallorganischen Verbindungen oder unter Bedingungen, die der Esterkondensation analog sind, in einigen Fällen Vorteile bieten könnte. In der Literatur finden sich zwei Reaktionen hierfür angegeben. Nach V. Grignard<sup>3)</sup> lassen sich magnesiumorganische Verbindungen mit Dicyan, Chlorcyan und Bromcyan zu Nitrilen umsetzen.

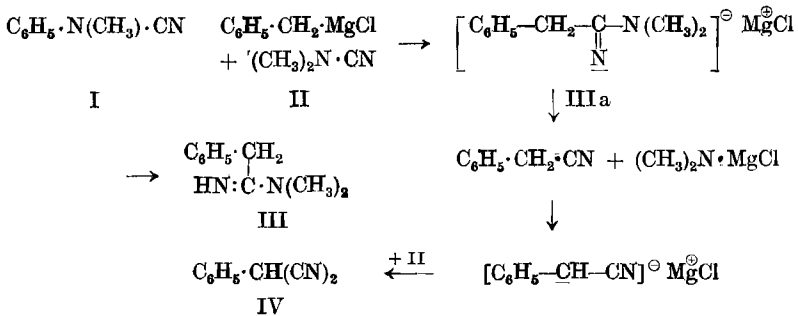


Während Dicyan nur nach der Gleichung (1) reagieren kann, reagiert Chlorcyan je nach der Art des Restes R auch nach Gleichung (2). Diese Reaktionsweise überwiegt beim Bromcyan, und Jodcyan reagiert ausschließlich nach Gleichung (2). Als Nebenreaktion kommt weiterhin die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindung auf schon entstandenes Nitril in Betracht.

N-disubstituierte Cyanamide ( $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{CN}$ ) können formal in Vergleich zu den Halogencyanen gesetzt werden, wenn wir die Gruppierung  $-\text{NR}_2$  als ein „Pseudohalogen“ auffassen. Nach bisherigen Untersuchungen<sup>4)</sup> verhalten sich die disubstituierten Cyanamide bei der Umsetzung mit magnesiumorganischen Verbindungen jedoch im allgemeinen wie Nitrile und liefern Amidine, analog wie Nitrile Ketimine liefern:



L. Vuylsteke<sup>5)</sup> konnte aber bei der Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Dimethylecyanamid (II) neben dem Dimethylamidin der Phenyl-essigsäure (III) noch Phenylmalodinitril (IV) erhalten. Die Entstehung von



Phenylmalodinitril kann so erklärt werden, daß zunächst Benzylcyanid als Zwischenprodukt entsteht, das sich durch Abspaltung von Dimethylaminomagnesiumchlorid aus der Magnesiumverbindung IIIa bildet. Benzylcyanid mit seinen aktiven Wasserstoffatomen der Methylengruppe bildet dann mit

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 152, 388 [1911], 154, 361 [1912], 155, 44 [1912]; Ann. Chim. [10] 5, 5 [1926].

<sup>4)</sup> M. Busch u. R. Hobein, B. 40, 4296 [1907]; R. Adams u. C. Beebe, Journ. Amer. chem. Soc. 88, 2768 [1916].

<sup>5)</sup> Bull. Acad. Belgique [5] 12, 535 [1926] (C. 1927 I, 888).

einer im Reaktionsgemisch befindlichen magnesiumorganischen Verbindung (wahrscheinlich Dimethylamino-magnesiumchlorid) selbst eine magnesiumorganische Verbindung. Diese kann nun mit einem weiteren Molekül Dimethylcyanamid (II) reagieren und über ein intermediäres Amidin in Phenylmalodinitril übergehen. Zur Formulierung dieser Reaktion kann man sich auch der Schreibweise mesomerer Ionen bedienen, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wird. Diese Befunde von Vuylsteke geben also einen Hinweis dafür, daß disubstituierte Cyanamide mit Grignard-Verbindungen neben Amidinen auch Nitrile liefern können.

Die andere Möglichkeit der Einführung der Nitrilgruppe unter Bedingungen der Esterkondensation liegt in der von A. Kohler<sup>6)</sup> beschriebenen Verwendung von Estern der Rhodanwasserstoffsäure. Kohler konnte die Natriumverbindung des Acetessigesters mit Äthylrhodanid in Acetocyanessigester überführen; hierbei entstandenes Natriummercaptid reagiert mit Äthylrhodanid zu Diäthyldisulfid und Natriumcyanid. Diese Nebenreaktion konnte Kohler durch Verwendung der Kupferverbindung des Acetessigesters vermeiden, da das schwerlösliche Kupfermercaptid keine weitere Reaktion eingeht. Mit Grignard-Verbindungen liefern die Thiocyan säureester aber keine Nitrile<sup>7)</sup>, sondern Gemische von Sulfiden und Mercaptanen.

G. Tschelinzew und E. Ossetrowa<sup>8)</sup> konnten *N*-Diphenylacetamid mit Natriumalkoholat zu *N*-Diphenylacetessigsäureamid kondensieren und so zeigen, daß disubstituierte Säureamide sich den Estern analog verhalten, daß eine Säureamidkondensation in gleicher Weise wie eine Esterkondensation möglich ist. Die *N*-disubstituierten Cyanamide können wir als Amide der Cyansäure auffassen, die also zu einer Säureamidkondensation unter Nitrilbildung befähigt sein müßten. Sowohl diese Analogie wie auch der Vergleich mit den Halogencyanen und die Befunde von Vuylsteke ließen es möglich erscheinen, daß unter geeigneten Bedingungen eine Umsetzung in der gewünschten Richtung zu erzielen ist. Als disubstituiertes Cyanamid haben wir das *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I) verwendet, das nach J. Stieglitz<sup>9)</sup> aus dem entsprechenden Thioharnstoff durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit Bleiacetat in alkalischer Lösung dargestellt wurde. Andere Darstellungsmethoden sind von O. Wallach<sup>10)</sup> durch Umsetzung von *N*-Methyl-anilin mit Bromcyan und von W. Traube<sup>11)</sup> durch Methylierung des Phenylecyanamids angegeben worden.

Da bei der von Vuylsteke beobachteten Bildung von Phenylmalodinitril Benzylcyanid als Zwischenprodukt anzunehmen ist, haben wir zuerst die Umsetzung von Benzylcyanid mit *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I) untersucht. Nach F. Bodroux<sup>12)</sup> bildet Benzylcyanid beim Erwärmen mit Natriumamid in Äther unter Abspaltung von Ammoniak eine Natriumverbindung, die zur wei-

<sup>6)</sup> Amer. chem. Journ. **22**, 70 [1894].

<sup>7)</sup> R. Adams, H. Bramlet u. F. Tendick, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2369 [1920].

<sup>8)</sup> B. **69**, 374 [1936].

<sup>9)</sup> J. Stieglitz u. R. McKee, B. **33**, 808 [1900].

<sup>10)</sup> B. **32**, 1873 [1899].

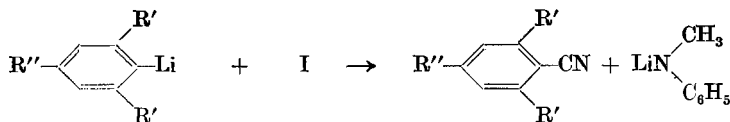
<sup>11)</sup> W. Traube u. E. v. Wedelstädt, B. **33**, 1384 [1900].

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 531 [1910].





setzt sich Lithiumphenyl mit I in lebhafter Reaktion um; nach der Aufarbeitung konnten 13% Benzonitril, daneben Benzophenon gefaßt werden. Führt man die Reaktion bei  $-15^{\circ}$  durch, so steigt die Ausbeute an Benzonitril auf 60% und Benzophenon entsteht nur in sehr geringer Menge. Analog wurden aus Resorcindimethyläther und Orcindimethyläther über die Lithiumverbindungen IX und X das 2,6-Dimethoxy-benzonitril (XI), bzw. das 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzonitril (XII) in 40% Ausbeute erhalten.



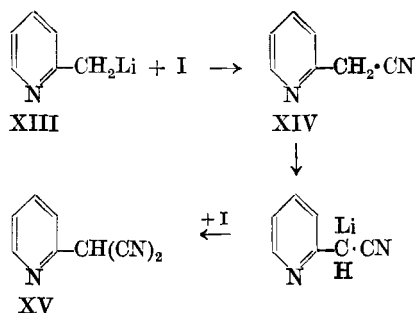
IX:  $\text{R}' = \text{OCH}_3$   $\text{R}'' = \text{H}$

X:  $\text{R}' = \text{OCH}_3$   $\text{R}'' = \text{CH}_3$

XI:  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  wie bei IX

XII:  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  wie bei X

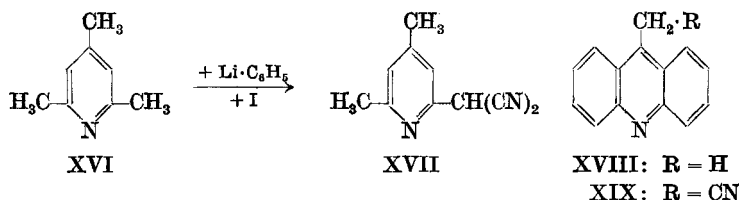
Wir haben weiterhin einige Heterocyclusen mit reaktiver Methylgruppe untersucht, zunächst  $\alpha$ -Picolin. Dieses setzt sich nach den Beobachtungen von Ziegler<sup>16)</sup> (s. a. E. Bergmann u. W. Rosenthal<sup>17)</sup>) mit Lithiumphenyl zu  $\alpha$ -Picolyl-lithium (XIII) um. Bei der Umsetzung mit *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin geht die Reaktion über das  $\alpha$ -Pyridyl-acetonitril (XIV) weiter zum  $\alpha$ -Pyridyl-malodinitril (XV), das als einziges Reaktionsprodukt gefaßt werden kann. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe des  $\alpha$ -Pyridyl-acetonitrils sind reaktiver als die der Methylgruppe des  $\alpha$ -Picolins, so daß intermediär entstandenes  $\alpha$ -Pyridyl-acetonitril mit der Lithiumverbindung des  $\alpha$ -Picolins das Lithium austauscht. Die Lithiumverbindung des  $\alpha$ -Pyridyl-acetonitrils geht mit einer weiteren Molekel von *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I) in die Lithiumverbindung des  $\alpha$ -Pyridyl-malodinitrils über. An die Stelle der Reaktion von 2 Moll.



$\alpha$ -Picolin-lithium mit 2 Moll. I zu 2 Moll. Mononitril tritt die Bildung von 1 Mol.  $\alpha$ -Picolin und 1 Mol. Dinitril. Diese „Disproportionierung“ ist durch die zunehmende Beweglichkeit der Wasserstoffatome am  $\alpha$ -ständigen C-Atom vom  $\alpha$ -Picolin zum  $\alpha$ -Pyridyl-acetonitril und  $\alpha$ -Pyridyl-malodinitril begründet. Die Acidität des  $\alpha$ -Pyridyl-malodinitrils ist so groß, daß es in wäßriger Lösung beständige Salze bildet und sich aus ätherischer Lösung mit wäßriger Lauge ausschütteln läßt.

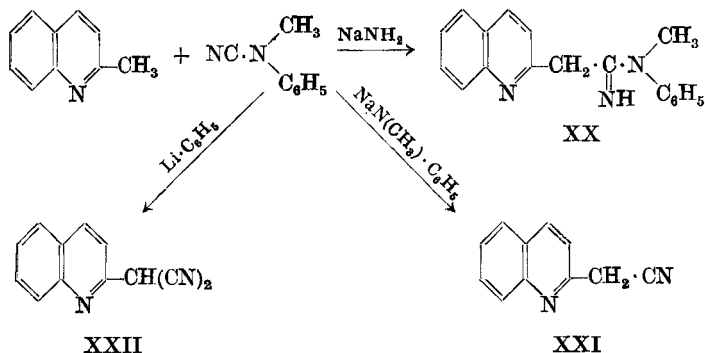
<sup>17)</sup> Journ. prakt. Chem. [N. F.] **135**, 267 [1932].

Bei der analog durchgeführten Reaktion zeigt das Chinaldin das gleiche Verhalten wie das  $\alpha$ -Picolin und geht in das  $\alpha$ -Chinolyl-malodinitril (XXII) über. Kollidin (XVI) enthält in der 2-, 4- und 6-Stellung reaktive Methylgruppen; bei der Umsetzung mit Lithiumphenyl und anschließend mit I reagiert aber nur eine (wahrscheinlich eine  $\alpha$ -ständige) zu einem Dinitril mit den Eigenschaften eines substituierten Malodinitrils, so daß dem Produkt die Konstitution des [4.6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-malodinitrils (XVII) zuzuschreiben ist. Das 5.6-Benzo-chinaldin lieferte bei der Umsetzung mit Lithiumphenyl und anschließend mit *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I) neben dem Dinitril



auch das Mononitril. Im 9-Methyl-acridin (XVIII) fanden wir eine Verbindung, die bei dieser Reaktion nur das Mononitril, das Acridyl-(9)-acetonitril (XIX), bildet. Neben sterischen Faktoren und Unterschieden in der Ausbildung mesomerer Formen spielt bei diesen Abstufungen der Reaktionsfähigkeit bei den verschiedenen Stoffen auch die Löslichkeit der intermediär entstehenden Produkte, insbesondere der Alkaliverbindungen, eine Rolle.

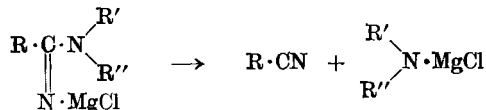
Von diesem Gedanken ausgehend, haben wir Chinaldin mit I umgesetzt und zunächst Natriumamid als Kondensationsmittel verwendet. Hierbei bildet sich in nicht sehr guter Ausbeute das *N*-Methyl-*N*-phenyl-amidin der Chinolyl-(2)-essigsäure (XX). Wird Natrium-monomethyl-anilin als Kondensationsmittel



verwendet, so bildet sich im Reaktionsgemisch eine schwerlösliche Verbindung, und nach der Hydrolyse mit Wasser kann das Chinolyl-(2)-acetonitril (XXI) isoliert werden, während das Dinitril (XXII) fehlt. Analog wurde aus Lepidin das Chinolyl-(4)-acetonitril erhalten. Es erscheint bemerkenswert, daß man aus Chinaldin und I je nach der Wahl des Kondensationsmittels drei verschiedene Reaktionsprodukte erhalten kann.

Wir haben weiter andere metallorganische Verbindungen auf ihr Verhalten gegen das *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I) untersucht. Quecksilberorganische Verbindungen zeigen keine Umsetzung; beispielsweise wurde Anisolquecksilberchlorid auch nach dem Erhitzen mit I in siedendem Toluol unverändert zurückerhalten.

Die Erfahrungen mit den Natrium- und Lithiumverbindungen legten es nahe, daß grundsätzlich auch die Möglichkeit der Darstellung von Nitrilen aus Grignard-Verbindungen und disubstituierten Cyanamiden bestehen müsse, während die bisherigen Untersucher<sup>4)</sup> hierbei die Bildung von Amidinen beobachtet hatten. Die Abspaltbarkeit des *N*-disubstituierten Magnesium-amidchlorids wird von der Art der Reste R, R' und R'' abhängen, außerdem aber



von den Reaktionsbedingungen. Ein Überschuß an Grignard-Verbindung, der diese Abspaltung begünstigen könnte, muß aber vermieden werden, da dadurch Weiterreaktion des Nitrils zum Ketimin stattfinden würde. Wir haben daher nicht die Lösung des *N*-Methyl-*N*-cyan-anilins (I) zu einer Grignard-Verbindung, sondern umgekehrt die Lösung einer Grignard-Verbindung zu der von I gegeben. Bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid konnte so Benzonitril in einer Menge von 16% isoliert werden, daneben wurde auch Benzophenon in 12% d. Th. erhalten. Beim Mischen der beiden Lösungen tritt sofort eine Ausfällung ein, die sich als glasiger Niederschlag am Boden absetzt. Um zu vermeiden, daß hierdurch Anteile der Reaktionspartner der Umsetzung entzogen werden, haben wir die beiden Lösungen gleichzeitig in ein großes Volumen siedenden Äthers eingetropft. Hierdurch konnte die Ausbeute an Benzonitril auf 40% gesteigert werden. Weitere magnesiumorganische Verbindungen haben wir nicht untersucht, da es uns nur auf die Feststellung der Möglichkeit der Nitril-Synthese ankam.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß das *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin ein brauchbares Hilfsmittel zur Darstellung von Nitrilen aus metallorganischen Verbindungen ist. In seiner Reaktionsweise ist es etwa dem Chlorcyan zu vergleichen, doch zeigt es diesem gegenüber den Vorteil der angenehmeren Handhabung und leichteren Dosierbarkeit.

#### Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Benzylcyanid mit *N*-Methyl-*N*-cyan-anilin (I). a) mit Natriumamid: 0.5 g Natriumamid wurden im Mörser fein zerrieben. Die Lösung von 1.2 g I und 1.2 g Benzylcyanid in 30 ccm Äther wurde mit dem Natriumamid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Mischung, in der sich ein festes Produkt abgeschieden hatte, wurde nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Phenylmalodinitril (IV) löst sich in der alkal. wäßr. Schicht und wird aus dieser nach Ansäuern ausgefällt. Aus Äther + Petroläther umkristallisiert 0.6 g vom Schmp. 68°; Ausb. 42% d. Theorie. Die äther. Schicht enthält Monomethylanilin gelöst und das Mono-*N*-methyl-*N*-phenyl-amidin des Phenylmalodinitrils (V) suspendiert. Dieses wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert; 0.6 g stark lichtbrechende Kristalle vom Schmp. 155° (24% d. Th.). Wird das verwendete Natriumamid nicht sehr sorgfältig zerkleinert, so wird kein IV gebildet



und V in Mengen bis 1.2 g (50% d.Th.) erhalten. In der äther. Lösung konnte nach dem Entfernen der basischen Substanzen mit verd. Salzsäure nicht umgesetztes Benzylecyanid nachgewiesen werden.

$C_{16}H_{15}N_3$  (249.3) (V) Ber. C 77.09 H 6.06 N 16.84

Gef. C 76.95 H 5.77 N 16.95 Mol.-Gew. 248

b) mit Natrium-monomethyl-anilin: 1.5 Natriumamid wurden fein zerrieben und mit 1 g Monomethyl-anilin in 30 ccm Äther  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung von 1.2 g Benzylecyanid und 1.4 g N-Methyl-N-cyan-anilin (I) in 10 ccm Äther hinzugefügt und nochmals  $\frac{3}{4}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnten aus der wäbr. Schicht 1.15 g (80% d.Th.) Phenylmalodinitril (IV) vom Schmp. 68° isoliert werden, das mit nach Hessler<sup>15)</sup> dargestelltem Phenylmalodinitril keine Schmelzpunktserniedrigung gab. In der äther. Schicht konnte die Verbindung V nicht nachgewiesen werden; neben Monomethyl-anilin enthielt sie eine geringe Menge unveränderten Benzylecyanids.

Umwandlung von V in Phenylmalodinitril (IV): 1.5 g Natriumamid wurden fein zerrieben und mit 1 g Monomethyl-anilin in 5 ccm absol. Äther  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach Hinzufügen von 1 g V wurde die Mischung 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und aus der wäbr. Schicht nach dem Ansäuern Phenylmalodinitril vom Schmp. 68° erhalten.

Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit I: Triphenylmethyl-natrium wurde nach Schlenk<sup>18)</sup> dargestellt. 75 ccm der äther. Lösung, die 3.15 g Triphenylchlormethan entspricht, wurden mit Stickstoff in einen mit Stickstoff durchspülten Rundkolben gedrückt. Hierzu wurden 1.4 g I gegeben, wobei sich die rote Lösung innerhalb einiger Minuten entfärbte. Die Mischung wurde anschließend noch 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt (die wäbr. Schicht enthielt keine Cyan-Ionen) und die äther. Schicht zur Entfernung des Monomethyl-anilins mit verd. Salzsäure geschüttelt. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten äther. Lösung wurde aus Methanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 127–128°; Triphenyl-essigsäurenitril (VI) nach E. Fischer<sup>19)</sup>: Schmp. 127.5°; Ausb. 95% d.Theorie.

Umsetzung von  $\alpha$ -Methyl-benzylecyanid mit I: 0.5 g fein verriebenes Natriumamid wurden mit 1 g Monomethyl-anilin in 10 ccm absol. Äther  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Dann wurde die Lösung von 1.3 g  $\alpha$ -Methyl-benzyl-cyanid (dargest. nach F. Bodroux und F. Taboury<sup>12)</sup>) und 1.4 g I hinzugefügt und 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und die wäbr. Schicht abgetrennt. Diese wäbr. Lösung gab eine intensive Berliner-Blau-Reaktion. Das erwartete Methyl-phenyl-malodinitril hätte in der äther. Schicht sein müssen. Diese wurde durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure von basischen Anteilen befreit und eingedampft. Der Rückstand bestand nur aus etwas  $\alpha$ -Methyl-benzyl-cyanid. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Aus dem öligen Rückstand kristallisierte eine Verbindung VIII aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 103° zeigte und stark stickstoffhaltig war.

$C_{16}H_{16}N_2$  (236.3) Gef. Mol.-Gew. 218, 216

Umsetzung von Lithiumphenyl mit I: 5 g I wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und auf -15° abgekühlt. Die Luft im Reaktionsgefäß wurde durch Stickstoff verdrängt, sodann wurden 15 ccm äther.  $n$   $C_6H_5Li$  hinzugegeben. Es entstand eine farblose Fällung. Nach 15 Min. wurde die Mischung noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde die äther. Schicht abgetrennt, mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Destillation wurden 0.92 g (60% d.Th.) Benzonitril erhalten. Benzophenon konnte als Oxim in sehr geringer Menge erhalten werden.

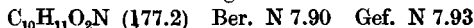
Umsetzung von Lithium-resorcindimethyläther mit I: Aus 1.4 g Resorcindimethyläther wurde nach G. Wittig<sup>16)</sup> die Lithiumverbindung dargestellt und analog

<sup>18)</sup> W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 608 [1916].

<sup>19)</sup> E. Fischer u. O. Fischer, A. 194, 261 [1878].

mit 1.3 g I umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an 2.6-Dimethoxy-benzonitril (XI) 40% d.Th.; Schmp. 117–118° in Übereinstimmung mit C. Lobry de Bruyn<sup>20</sup>).

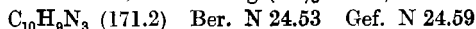
Umsetzung von Lithium-oreindimethyläther mit I: Aus 1.5 g Oreindimethyläther wurde analog die Lithiumverbindung dargestellt, mit 1.3 g I umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an 2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzonitril (XII) 40% d.Th.; Schmp. 138–139° in Übereinstimmung mit A. Robertson und R. Robinson<sup>21</sup>).



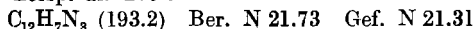
Umsetzung von  $\alpha$ -Picolin mit Lithiumphenyl und I: 1 g  $\alpha$ -Picolin wurde in 30 ccm absol. Äther gelöst und die Luft im Reaktionsgefäß durch Stickstoff verdrängt. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur 8.5 ccm ätherischer 1.2 n Lithiumphenyl-Lösung gegeben und die Mischung 1 Stde. stehengelassen (s. E. Bergmann u. W. Rosenthal<sup>17</sup>). Die Mischung wurde dann auf  $-15^\circ$  abgekühlt und die Lösung von 1.32 g I in 20 ccm Äther hinzugefügt. Nach 24 Stdn. wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Aus der äther. Schicht konnten nur Monomethyl-anilin und  $\alpha$ -Picolin isoliert werden. Die wäbr.-alkal. Schicht lieferte bei der Zugabe von verd. Salzsäure eine gelblich gefärbte Fällung, die sich in Lauge wieder lösen ließ. Das mit Säure gefällte Produkt wurde abfiltriert und aus Propylalkohol umkristallisiert. Das  $\alpha$ -Pyridylmalodinitril (XV) bildet fast farblose Kristalle, die sich zwischen 250 und 260° zersetzen; Ausb. 0.4 g (56% d.Th.).



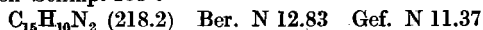
Umsetzung von Kollidin mit Lithiumphenyl und I: 1.2 g Kollidin wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit 30 ccm einer äther. n Lithiumphenyl-Lösung versetzt. Die tiefrot gefärbte Lösung blieb 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Sie wurde dann auf  $-15^\circ$  gekühlt und mit der Lösung von 4 g I in 25 ccm absol. Äther versetzt. Nach 24 Stdn. wurde mit Wasser versetzt und die äther. Schicht abgetrennt. Aus der wäbr.-alkal. Schicht konnte das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure ausgefällt werden. Das [4.6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-malodinitril (XVII) wurde nach dem Umkristallisieren aus Propylalkohol in Form schwach gelblicher Kristalle erhalten, die sich zwischen 260 und 270° zersetzen; Ausb. 1.2 g (70% d.Th.).



Umsetzung von Chinaldin mit Lithiumphenyl und I: 1.4 g Chinaldin wurden analog mit Lithiumphenyl und dann mit 1.32 g I umgesetzt. Bei der entsprechenden Aufarbeitung wurde das  $\alpha$ -Chinolyl-malodinitril (XXII) in einer Ausbeute von 65% d.Th. erhalten; Zersp. um 270°.



Umsetzung von 5.6-Benz-chinaldin mit Lithiumphenyl und I: 1.68 g 5.6-Benz-chinaldin wurden analog mit 10 ccm einer äther. n Lithiumphenyl-Lösung und anschließend bei  $-15^\circ$  mit 1.32 g I umgesetzt. Nach 24 Stdn. wurde mit Wasser versetzt. In der äther. Schicht schieden sich Kristalle aus, die abfiltriert und aus Propylalkohol umkristallisiert wurden; Ausb. 0.55 g (30% d.Th.). Das [5.6-Benz-chinolyl-(2)]-acetonitril zeigt den Schmp. 153°.



Aus der wäbr.-alkal. Schicht wurde nach dem Ansäuern eine Fällung erhalten, die abfiltriert und aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Das [5.6-Benz-chinolyl-(2)]-malodinitril zersetzt sich bei 320°; Ausb. 0.4 g (20% d.Th.).



Umsetzung von 9-Methyl-acridin mit Lithiumphenyl und I: 3.8 g 9-Methyl-acridin (XVIII) wurden analog mit 20 ccm äther. n-Lithiumphenyl-Lösung und anschließend mit 2.6 g I umgesetzt. Nach 24 Stdn. wurde Wasser zugegeben, wobei in der äther. Schicht eine große Menge einer gelben Substanz auskristallisierte. Diese

<sup>20</sup>) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 205 [1883]; s.a. Org. Syntheses 22, 35 [1942].

<sup>21</sup>) Journ. chem. Soc. London 1927, 2201.

wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Das Acridyl-(9)-acetonitril (XIX) hat den Schmp. 227°; Ausb. 2.9 g (70% d.Th.).

$C_{15}H_{10}N_2$  (218.2) Ber. N 12.83 Gef. N 13.07

Aus der wäbr.-alkal. Schicht konnte beim Ansäuern keine Fällung beobachtet werden, so daß Dinitril sich nicht gebildet hat.

Umsetzung von Chinaldin mit Natriumamid und I: 0.5 g Natriumamid wurden sehr fein zerrieben und mit 1.43 g Chinaldin in 10 ccm absol. Äther 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurden 1.32 g I hinzugefügt und die Mischung weitere 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt; die wäbr. Schicht enthielt keine nachweisbaren Mengen des Dinitrils. Die äther. Schicht wurde mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der sauren Lösung schieden sich nach der Zugabe von Ammoniumhydroxyd hell-gelbgrüne Nadeln des *N-Methyl-N-phenyl-amidins* der Chinolyl-(2)-essigsäure (XX) aus, die aus verd. Salzsäure umgefällt wurden. Schmp. 169°; Ausbeute wechselnd 20–30% d.Theorie.

$C_{18}H_{17}N_3$  (275.3) Ber. N 15.26 Gef. N 15.63

Umsetzung von Chinaldin mit Natrium-monomethyl-anilin und I: 1.5 g Natriumamid wurden fein zerrieben und mit 1 g Monomethyl-anilin in 11 ccm absol. Äther  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Zu dieser Lösung wurden 1.43 g Chinaldin und nach 5 Min. 1.32 g I in 5 ccm absol. Äther gegeben. Unter Bildung eines Niederschlages trat eine lebhafte Reaktion ein. Anschließend wurde das Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. In der wäbr.-alkal. Schicht trat nach dem Ansäuern keine Fällung auf; es hatte sich also kein Dinitril gebildet. Die äther. Schicht wurde zunächst mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, wodurch ihr Monomethyl-anilin entzogen wurde. Beim Ausschütteln mit 25-proz. Salzsäure wurden noch Monomethyl-anilin und Chinaldin entfernt. Die mit Wasser gewaschene Ätherschicht wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 200°/11 Torr ging die Hauptmenge über. Nach dem Umkristallisieren aus Hexan zeigte die Verbindung den Schmp. 53–54° in Übereinstimmung mit den Befunden von W. Borsche und R. Manteuffel<sup>22)</sup>; Ausb. an Chinolyl-(2)-acetonitril (XXI) 80% d. Theorie.

Umsetzung von Lepidin mit Natrium-monomethyl-anilin und I: Lepidin wurde, analog wie vorstehend für Chinaldin beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsprodukt analog aufgearbeitet. Chinolyl-(4)-acetonitril wurde mit 70-proz. Ausbeute erhalten; Schmp. 144–145° in Übereinstimmung mit den Befunden von W. Borsche und L. Bütschli<sup>23)</sup>.

Umsetzung von I mit Phenylmagnesiumbromid: Aus 1 g Magnesium und 6.7 g Brombenzol in 75 ccm absol. Äther wurde die Lösung der Grignard-Verbindung dargestellt. Diese wurde tropfenweise zu einer Lösung von 5.8 g I in 50 ccm absol. Äther gegeben und die Mischung nach Beendigung der Zugabe noch 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Am Boden des Kolbens hatte sich ein glasiger Niederschlag abgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die äther. Lösung dekantiert, mit Wasser und verd. Salzsäure durchgeschüttelt und abgedampft. Durch Destillation wurden 0.74 g (16% d.Th.) Benzozonitril vom Sdp.<sub>760</sub> 191° erhalten, das durch Hydrolyse zu Benzoesäure identifiziert wurde.

Aus dem glasigen Niederschlag konnte nach der Zersetzung mit Wasser und verd. Salzsäure kein weiteres Benzozonitril isoliert werden. Er enthielt nicht näher charakterisierte basische Stoffe; nach Hydrolyse mit halbverdünnter Schwefelsäure konnten 0.46 g Benzophenon vom Schmp. 46° gewonnen werden.

In einem anderen Versuch wurde aus 0.55 g Magnesium und 3.6 g Brombenzol in 40 ccm absol. Äther die Grignard-Verbindung dargestellt. Diese Lösung und die Lösung von 3 g I in 50 ccm absol. Äther wurden gleichzeitig in 500 ccm siedenden absol. Äther eingetropt. Es entstand eine farblose Fällung, die sich als glasige Masse am Boden des Gefäßes ansammelte. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. wurde abgekühlt und die äther. Lösung dekantiert. Nach Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit verd. Salzsäure wurde der Äther abgedampft. Durch Destillation wurden 0.98 g Benzozonitril (42% d.Th.) erhalten.

<sup>22)</sup> A. 526, 36 [1936].

<sup>23)</sup> A. 529, 266 [1937].